MAR 7 1929

1929 · NEUE FOLGE · BAND 120 · HEFT 11 u. 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Rostock.

F. Bachér: Studien zur Truxin- und Truxillsäuresynthese. Mit 3 Figuren 301

Autorenregister 339

Sachregister 342

Formelregister 351

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus der Organischen Abteilung
des Chemischen Instituts der Universität Rostock

Studien zur Truxin- und Truxillsäuresynthese [1])

Von

F. Bachér

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 22. November 1928)

In einer vorläufigen Mitteilung über die Synthese einer Truxinsäure [2]) habe ich darauf hingewiesen, daß diese besonders deswegen von Wert sein müßte, weil ein Beweis für die Gültigkeit der für die Truxill- und Truxinsäuren [3]) allgemein angenommenen Cyclobutanformel bisher nicht streng erbracht war. Die Säuren waren künstlich nur erhalten worden durch Lichtpolymerisation der Zimtsäure bzw. Allozimtsäure [4]) oder durch Oxydation Photodimerer solcher Verbindungen [5]), die das Skelett der Zimtsäure $C_6H_5—CH=CH—C<$ aufweisen, also durch einen Vorgang, für den nach unseren heutigen

[1]) Habilitationsschrift, Rostock, Juni 1928. — Ein Teil der hier nicht wieder mitgeteilten experimentellen Ergebnisse wurde in einer „Vorläufigen Mitteilung" in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft **61**, 543 (1928) veröffentlicht.

[2]) Bachér, Ber. **61**, 543 (1928).

[3]) Zur Nomenklatur vgl. Stoermer u. Laage, Ber. **54**, 77 (1921); Stoermer, Ber. **55**, 1871 (1922).

[4]) Riiber, Ber. **35**, 2908 (1902); Ciamician u. Silber, Ber. **35**, 4129 (1902); Stobbe, Ber. **52**, 666 (1919); Stoermer u. Foerster, Ber. **52**, 1255 (1919); Stoermer, Ber. **54**, 80 (1921); de Jong, Ber. **55**, 462 (1922); Stobbe u. Steinberger, Ber. **55**, 2229 (1922); de Jong, Ber. **58**, 2416 (1925); Stobbe u. Lehfeldt, Ber. **58**, 2423 (1925).

[5]) Cinnamal-malonsäure: Riiber, Ber. **35**, 2414 (1902); Stobbe, Ber. **44**, 870 (1911); Kohler, Am. **28**, 233 (1902). Cinnamal-benzylcyanid: Stobbe, Ber. **45**, 3396 (1912); Chem.-Ztg. **46**, 915 (1922); Stobbe u. Kuhrmann, Ber. **58**, 85 (1925). α-Methyl-cinnamal-essigsäure: Macleod, Am. **44**, 331 (1910).

Kenntnissen allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten nicht aufgestellt werden können. Abgesehen von der Sicherstellung der Konstitution der durch den in der Natur sicher häufig getätigten Lichtpolymerisationsvorgang in diesem Falle gebildeten Körper beansprucht der Aufbau der Truxill- und Truxinsäuren insofern ein gewisses Interesse, weil wir es mit Körpern zu tun haben, die wenigstens in einigen ihrer stereoisomeren Formen in der belebten Natur, und zwar in der Cocapflanze[1]) vorkommen.

Weiterhin aber konnte erhofft werden, durch die Arbeiten zur Synthese dieser Cyclobutankörper einen Beitrag zu liefern zu der gerade in den letzten Jahren so häufig bearbeiteten Frage der relativen Bildungsleichtigkeit ringförmiger Kohlenstoffverbindungen und ihrer Abhängigkeit von der Art und Zahl der Substituenten. In diesem Zusammenhang mag zum Ausdruck gebracht werden, daß experimentelle Befunde nach dieser Richtung hin nicht, wie es häufig auch noch in neuerer Zeit geschieht, in Zusammenhang gebracht werden dürfen mit der Prüfung der Spannungstheorie: es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Leichtigkeit des Ringschlusses zu der Spannung des entstehenden Ringsystems nicht in einfacher Beziehung steht, auch nicht, wenn man die für die entsprechenden nichtsubstituierten ringförmigen Kohlenwasserstoffe bei Annahme regulärer Tetraederkohlenstoffatome errechneten Winkelspannungen der Betrachtung zugrunde legt. Solange wir keinen Anhalt dafür haben, wie und in welcher Weise die nicht am Ringschluß beteiligten Valenzen vom regulären Tetraederwinkel abgelenkt werden können durch verschiedenartige Substitution — wodurch die Spannung im Ring vermindert, bzw. aufgehoben (Ringstabilisierung durch Substitution) oder aber der Ring selbst stark deformiert werden könnte —, und solange wir auch nichts darüber auszusagen vermögen, welche Lage, wenigstens bevorzugt, die an der Ringbildung beteiligten Kohlenstoffatome in den kettenförmigen Ausgangsmaterialien haben, können wir weder auf Grund der Beständigkeit einer ringförmigen Verbindung über die Spannung etwas Positives aussagen, noch viel weniger aber aus der Feststellung der Ringschlußgeschwin-

[1]) Hesse, Ann. Chem. **271**, 180 (1892); vgl. Stoermer u. Laage, Ber. **54**, 83 (1921).

digkeit Rückschlüsse auf diese ziehen. — Zudem ist, wie erwiesen, die Ringbildung weitgehend abhängig von der Art der angewandten Reaktion. Während z. B. im Licht leicht aus Zimtsäure Truxillsäure entsteht, versagten, wie im folgenden dargelegt, fast alle Methoden der synthetischen Chemie sonst, Ringschluß unter Bildung dieser Säuren herbeizuführen.

Die Resultate der Arbeit sagen daher, auch in Verbindung mit schon bekannten Eigenschaften anderer Cyclobutankörper, nichts aus über die Spannungsverhältnisse in Vierringsystemen. Auch ließen sich zum Ringschluß im beabsichtigten Sinne geeignete Stoffe nicht in der erwünschten Mannigfaltigkeit und Abwandlungsfähigkeit bezüglich der Substituenten darstellen, so daß es möglich gewesen wäre, das Problem der Beeinflussung der Ringbildung durch an Zahl und Art verschiedene Substituenten auf eine experimentell breite Basis zu stellen. Dagegen erlaubte der Vergleich des Verhaltens zweier Stereoisomerer in dem Falle, in dem nur mit dem einen die Vierringsynthese durchführbar war, wegen der sonstigen Gleichartigkeit der Verbindungen und Reaktionsbedingungen gewisse Rückschlüsse, auf die weiter unten (S. 318) eingegangen wird.

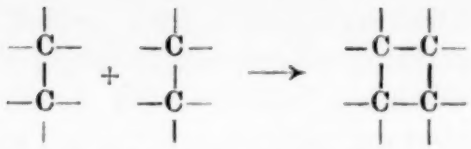
Die Versuche erstreckten sich im wesentlichen auf die Synthese der 3,4-Diphenyl-cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren (Truxinsäuren):

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CH{-}CH{-}COOH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5{-}CH{-}CH{-}COOH \end{matrix},$$

nur gelegentlich wurden Methoden zur Darstellung der 2,4-Diphenyl-cyclobutan-1,3-dicarbonsäuren (Truxillsäuren) erprobt. Um von dem beabsichtigten Ziel der Arbeit nicht allzusehr abgeführt zu werden, wurden die Versuche stets abgebrochen, wenn sich herausgestellt hatte, daß der Verlauf der Reaktion in einer Richtung erfolgt war, die die Erreichung des Zieles ausschloß. Dadurch blieb eine Reihe von Fragen ungeklärt, die teilweise später weiter verfolgt werden sollen.

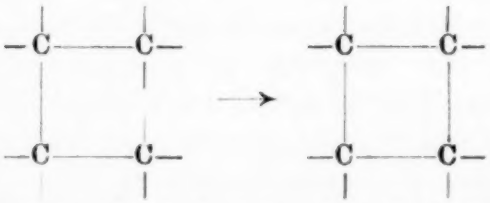
Theoretisch sind drei prinzipiell verschiedenartige Wege beschreitbar, um durch Synthese Cyclobutankörper darzustellen:

1. Verknüpfung von je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zweier gleichartiger oder verschiedenartiger Molekeln:



2. Ringschluß durch doppelte Verknüpfung eines Kohlenstoffatoms mit zwei durch ein anderes Kohlenstoffatom getrennten Kohlenstoffatomen einer anderen Molekel:

3. Intramolekulare Verkettung zweier in 1,4-Stellung zueinander stehender Kohlenstoffatome einer kettenförmigen Verbindung:



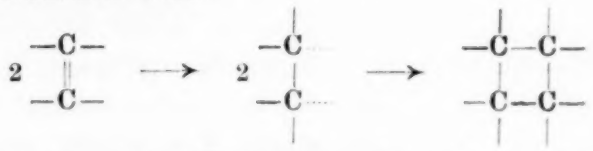
Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß die beiden zuerst genannten Wege zur Synthese der Truxin- oder Truxillsäuren praktisch nicht brauchbar waren. In allen Fällen trat entweder keine Umsetzung ein, oder aber die Reaktion verlief in einer völlig anderen Richtung: die theoretisch mögliche Vierringbildung bleibt aus zugunsten der mannigfaltigen „Ausweichreaktionen".

Versuche zur Synthese gemäß Schema 1

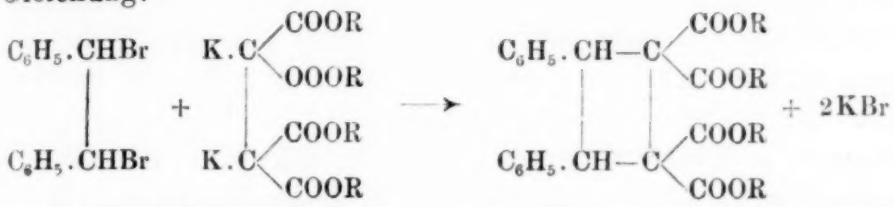
Der Mißerfolg bei diesen Versuchen ist um so bemerkenswerter, als ja im Licht, wie erwähnt, die Truxillsäure außerordentlich leicht durch Verknüpfung zweier Molekeln Zimtsäure gebildet wird. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß die energetischen Verhältnisse bei photochemischen Reaktionen von einer ganz anderen Größenordnung sind, als bei gewöhnlichen chemischen Umsetzungen, und daß gerade die Doppelbindung im Licht ihre ungesättigte Natur erfahrungsgemäß ganz besonders verstärkt, so daß der auch von Schlenk[1]) auf Grund seiner

[1]) Schlenk u. Marcus, Ber. **47**, 1664 (1914); vgl. auch: Steinkopf u. Wolfram, Ann. Chem. **430**, 130 (1923).

Untersuchungen über die Alkalimetalladdition ausgesprochene nahe Zusammenhang zwischen Doppelbindung und freien Radikalen offensichtlich wird:

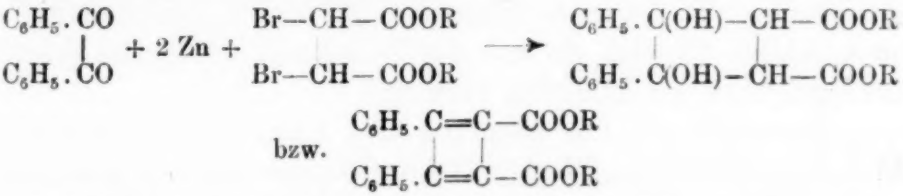


Bei dem Versuch, durch Einwirkung von Stilbendibromid in Toluollösung auf die Dikaliumverbindung des Äthantetracarbonsäureäthylesters die Vierringsynthese im Sinne der Gleichung:



zu verwirklichen, entsteht — die Reaktion tritt erst nach stundenlangem Kochen merklich ein — unter Abspaltung von Brom als Bromkalium lediglich Stilben.

Es wurde weiterhin versucht, in Analogie zur Darstellung des 2,3-Diphenyl-2,3-dioxy-adipinsäureesters[1]), durch Einwirkung von Zink auf Dibrombernsteinsäureester oder Isodibrombernsteinsäureester und Benzil



zum Vierring zu gelangen. Bei dieser Reaktion, die zudem nur äußerst langsam und unvollkommen verläuft, konnte neben harzigen Produkten nur Hydrobenzoin (Schmp. 134°) isoliert werden. Die Bildung dieses Körpers dürfte so zu erklären sein, daß primär abgespaltener Bromwasserstoff mit Zinkmetall reduzierend auf Benzil eingewirkt hat.

Danach beruht in beiden Fällen der Mißerfolg auf der Tendenz der Dihalogenide mit benachbarten Halogenatomen, in die entsprechenden halogenärmeren oder halogenfreien un-

[1]) Beschke, Ann. Chem. 384, 143, 152 (1911).

gesättigten Verbindungen überzugehen. Derartige Beobachtungen sind ja häufig gemacht. Es sei hier vor allem auf die vergeblichen Versuche hingewiesen, nach jener ersten Reaktion die nicht phenylierte Verbindung[1]) unter Verwendung von Äthylen-di-halogeniden (an Stelle von Stilbendibromid) darzustellen. Selbst der nach der Spannungstheorie fast spannungsfreie Fünfring konnte nicht durch Einwirkung von Äthylenbromid auf die Dinatriumverbindung des 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäureesters[2]) erhalten werden, während beispielsweise Methylen- und Trimethylen-dihalogenide mit dem Dinatriumäthantetracarbonsäureester sich gut zu Drei- und Fünfringverbindungen umsetzen.[3]) Da ich unter völligem Ausschluß von Alkohol arbeitete, wird man zu der Annahme geführt, daß nicht etwa nur Natriumalkoholat die Dihalogenverbindungen „nutzlos" zersetzen, sondern daß auch die Alkaliverbindungen der Malonester sich in dieser Beziehung ebenso verhalten, ja daß die Halogenabspaltung solcher 1,2-Dihalogenide unter den verschiedensten Bedingungen leicht erfolgt; entsteht doch beispielsweise auch bei der Einwirkung von Magnesium auf Äthylen-dibromid im wesentlichen Äthylen.[4])

Somit erweisen sich die Dihalogenide mit benachbarten Halogenatomen als ungeeignet zur Synthese cyclischer Verbindungen[5]), wenigstens in den Fällen, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit der zum Ringschluß führenden Reaktion nicht so erheblich ist, daß sie mit der Zersetzung der Dihalogenide erfolgreich zu konkurrieren vermag.

Bevor ich zur Besprechung der Versuche zur Vierringbildung nach Schema 2 (vgl. S. 304 u. 307) übergehe, sei hier noch eine Beobachtung vermerkt, die ich bei der Darstellung der Dikaliumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters machte: Während der Äthylester auch bei vollständiger Abwesenheit

[1]) Kötz u. Spiess, dies. Journ [2] **64**, 399 (1901).

[2]) Kötz u. Spiess, dies. Journ. [2] **68**, 154 (1903).

[3]) Kötz u. Spiess, dies. Journ. [2] **64**, 394 (1901).

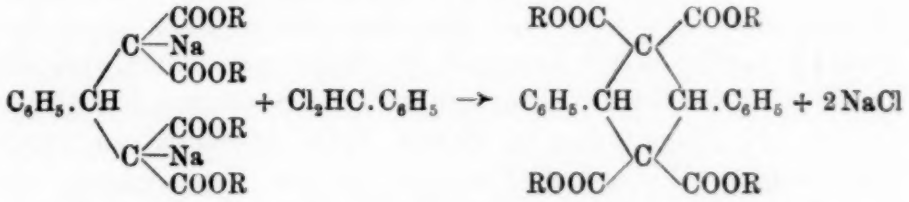
[4]) Ahrens u. Stapler, Ber. **38**, 1296, 3259 (1905); Bischoff, Ber. **38**, 2078 (1905); Tissier u. Grignard, Compt. rend. **132**, 836 (1901).

[5]) Es gelang allerdings die Synthese der 1,1-Cyclopropan-dicarbonsäure aus Dinatrium-malonester und Äthylenbromid [Perkin, Soc. **47**, 807 (1885); Stohmann u. Kleber, dies. Journ. [2] **45**, 478 (1892); vgl. Fittig u. Röder, Ber. **16**, 372 (1883); Ann. Chem. **227**, 13 (1885).

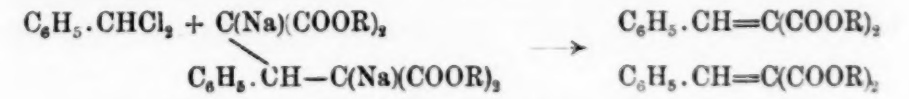
von Alkohol beim Erwärmen mit möglichst fein zerstäubtem Kaliummetall in Toluollösung[1]) quantitativ die Dikaliumverbindung bildet, setzt sich der Methylester selbst bei stundenlangem Kochen der Toluollösung mit äußerst fein zerstäubtem Kalium in keiner Weise um; das ganze Metall bleibt völlig blank und unangegriffen. Auch Zugabe von einigen Tropfen Methanol löst die Reaktion nicht aus; die Dikaliumverbindung des Methylesters läßt sich im Gegensatz zum Äthylester nur mit Alkoholat darstellen. Diese Beobachtung erscheint gerade bei einem Malonsäureester besonders bemerkenswert, um so mehr, als neuere Untersuchungen dargetan haben, daß Kaliummetall auch auf Monocarbonsäureester unter Enolisierung der Carboxylgruppe einwirkt (vgl. auch S. 315).

Versuche zur Synthese nach Schema 2

In ganz anderer Richtung als beabsichtigt verlief der Versuch, die Truxillsäure aufzubauen über die entsprechende Tetracarbonsäure durch Einwirkung von Benzalchlorid (oder -bromid) auf die Dialkaliverbindung des 2-Phenyl-propan-1,1,3,3-tetracarbonsäureesters nach dem Schema:



Es wurde bei dieser Umsetzung als einziges isoliertes Reaktionsprodukt der Benzal-malonsäureester erhalten, der sich nur durch Abspaltung eines Malonesterrestes aus dem 2-Phenyl-propan-1,1,3,3-tetra-carbonsäureester bilden kann:



Dies negative Ergebnis zeigt klar, daß man von dem Ausbleiben eines Ringschlusses keine Rückschlüsse auf die

[1]) Kötz u. Stalmann, dies. Journ. [2] 68, 169 (1903), konnten eine voll-ständige Umsetzung nicht erzielen, wohl infolge zu grober Korngröße des suspendierten Metalls.

Spannung des erwarteten Ringes ziehen darf, wenn man es in Parallele setzt mit dem Resultat der gleichen Reaktion zwischen den nichtphenylierten Substanzen: aus 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäureester und Methylenjodid entsteht leicht und glatt der 1,1,3,3-Cyclobutan-tetra-carbonsäureester[1]), genau, wie übrigens auch der 1,1-Cyclobutan-dicarbonsäureester[2]) (und dessen Halbnitril)[3]) mit guter Ausbeute aus Dinatrium-malonester und 1,3-Dihalogenpropan erhalten wird. In beiden Fällen handelt es sich um die Synthese des Vierrings, der nach der klassischen Spannungstheorie stets die gleiche, aus der Ablenkung der den Ring bildenden Valenzen vom regulären Tetraederwinkel errechenbare Spannung besitzt, gleichgültig, wie viel und welche Substituenten der Ring trägt. In Wahrheit werden nun allerdings sicher die Substituenten je nach Art, räumlicher Ausdehnung und Schwere auch die Winkel innerhalb des Ringes beeinflussen und so einen Einfluß auf seine Spannung ausüben, der sich rechnerisch nicht erfassen läßt, wie man sich überhaupt wird daran gewöhnen müssen, die Moleküle hinsichtlich ihrer inneren „Spannung" mehr als ein einheitliches Ganzes anzusehen und nicht nur willkürlich einen gerade interessierenden Teil zu betrachten. Würde man nun aber aus der Gegenüberstellung jener Ergebnisse synthetischer Versuche die Folgerung ziehen, daß die Einführung der beiden Phenylgruppen die Spannung des Ringes erhöht, da Ringbildung in diesem Falle ausbleibt, so würde man sich in Widerspruch setzen mit den Erfahrungen, die man hinsichtlich der Beständigkeit der phenylierten und nichtphenylierten Cyclobutankörper[4]) gemacht hat. Der Grund des Ausbleibens der Vierringbildung im Falle oben dürfte eben lediglich darin zu suchen sein, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der möglichen „Ausweichreaktion" hier besonders groß ist. Jedenfalls kann weder aus der „Beständigkeit", die eben-

[1]) Gutzeit u. Dressel, Ann. Chem. **256**, 199 (1890).

[2]) Perkin, Soc. **51**, 2 (1887); Kissner, Ж **37**, 507; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 761.

[3]) Carpenter u. Perkin, Soc. **75**, 930 (1899).

[4]) Vgl. dazu die Angaben bei Willstätter u. Bruce, Ber. **40**, 3980 (1907) einerseits und bei Stobbe u. Zschoch, Ber. **56**, 676 (1923); Stoermer u. Bachér, Ber. **57**, 15 (1924) andererseits.

falls abhängig ist von der „Ringöffnungsreaktion“[1]), noch aus der Bildungsleichtigkeit sicher auf die Ringspannung geschlossen werden.

Versuche zur Synthese nach Schema 3

Schienen somit Versuche, durch gleichartige Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome von zwei verschiedenen Molekülen zu Cyclobutankörpern der Truxin- oder Truxillsäurereihe zu gelangen, wenig aussichtsreich, so durfte erwartet werden, daß unter günstigen Verhältnissen Ringschluß innerhalb ein und derselben Molekel zu erzwingen sein müsse. Als Ausgangsmaterial kamen solche diphenylierten Carbonsäuren mit offener Kette in Betracht, die an den zum Ringschluß bestimmten Kohlenstoffatomen reaktionsfähige Gruppen tragen; dabei konnte der Ringschluß — zur Synthese der Truxinsäuren — entweder ermöglicht werden durch Verkettung der beiden die Phenylgruppen tragenden Kohlenstoffatome oder durch Verknüpfung der zu den Carboxylgruppen α-ständigen Kohlenstoffatome.

Da die Truxin- und Truxillsäuren sich im allgemeinen[2]) als äußerst stabil[3]) erwiesen haben, war im übrigen wenig zu fürchten, daß bei den in Frage kommenden Verknüpfungsreaktionen etwa der zunächst entstehende Vierring wieder gesprengt würde. Dagegen war bei unserer heutigen Kenntnis vom Aufbau kettenförmiger Verbindungen nicht zu übersehen, ob die acyclische Molekel die nach dem Prinzip der freien Drehbarkeit der tetraedrischen Kohlenstoffatome an sich mögliche für den Ringschluß geeignete Form besitzt oder doch einzunehmen imstande ist. Die letztere Möglichkeit wird abhängig sein einmal von der Stärke der Kraftwirkungen, durch die gewisse Atome oder Atomgruppen durch Wechselwirkung aufeinander innerhalb der Molekel in bestimmten bevorzugten

---

[1]) Vgl. dazu Stoermer, Schenk u. Pansegrau, Ber. **60**, 2566 (1927).

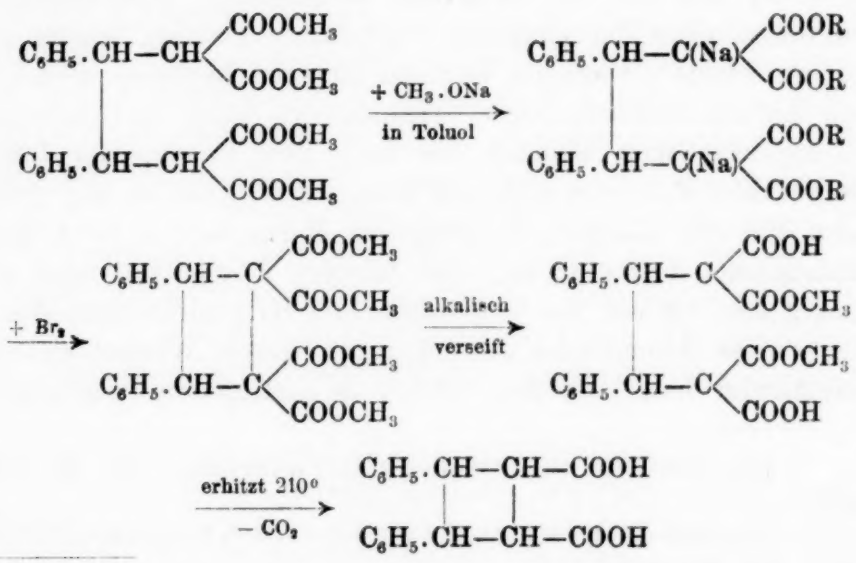
[2]) Vgl. dazu die Abbauversuche von Stoermer, Schenk u. Pansegrau, Ber. **60**, 2566 (1927).

[3]) Vgl. dazu Stobbe u. Zschoch, Ber. **56**, 676 (1923); Stoermer u. Bachér, Ber. **57**, 15 (1924): Die α-Truxillsäure zersetzt sich selbst beim Trockendestillieren über 300° nicht vollständig.

Stellungen fixiert werden und von der Größe der hierdurch bedingten Abweichung von der zum Ringschluß günstigsten Lage, sowie andererseits von der Art der Reaktion, die zur Herbeiführung des Ringschlusses angewendet wird; der durch diese Umsetzung zu erzielende Arbeitsaufwand kann um so mehr voll zur Überwindung der „Spannung" beim Vierringschluß ausgenutzt werden — den Idealfall gänzlichen Fehlens der Möglichkeit von Ausweichreaktionen angenommen — je weniger groß die Arbeit ist, durch die das Molekül zunächst in die zum Ringschluß geeignetste Form gezwungen werden muß.

Die Geeignetheit des Ausgangsmaterials und der dadurch bedingten Art der zur Herbeiführung des Ringschlusses angewendeten Reaktion läßt sich nach unseren heutigen Kenntnissen nicht voraussagen, sondern lediglich durch das Experiment sicherstellen. Es ist zu hoffen, daß die Entwicklung der Untersuchung mittels Röntgenstrahlen hier Abhilfe schafft.

Die Synthese der Truxinsäure ließ sich wie mitgeteilt[1]) verwirklichen durch Ringschließung zwischen den 1,4-Kohlenstoffatomen des 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetra-carbonsäure-tetra-methylesters, halbseitige Verseifung und Kohlendioxydabspaltung gemäß der Formelfolge:[2])



[1]) Bachér, a. a. O.

[2]) Die sterische Konfiguration ist hier zunächst unberücksichtigt geblieben.

Nach ausgedehnten Versuchen, den für die Synthese als Ausgangsmaterial notwendigen 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetra-methylester mit guten Ausbeuten aus zugänglichem Material darzustellen, wurde schließlich wieder auf die mitgeteilte[1]) Darstellung aus Benzalmalonsäuremethylester durch Reduktion mittels Aluminiumamalgam zurückgegriffen.

Über die Reduktion des Benzalmalonsäureesters mit Aluminiumamalgam

Die zahlreich durchgeführten Reduktionen lassen erkennen, daß die Methode der Hydrierung mit Aluminiumamalgam — wie übrigens auch die mit anderen Amalgamen[2]) — noch keineswegs durchgearbeitet ist. Trotz mehrfach abgeänderter Arbeitsbedingungen — Änderung der Konzentration der Lösung, der Temperatur, der Lösungsmittel, der angewandten Sublimatmenge zur Amalgamierung, der Oberfläche, der Blechstärke des Aluminiums, der Art und Menge des Wasserzusatzes — konnten mit Sicherheit die Bedingungen zur Erreichung der größtmöglichen Ausbeute an dimolekularem Ester nicht ermittelt werden. Zusätze von Alkohol waren beim Arbeiten in ätherischer Lösung stets von Vorteil.

Zuweilen hörte die Wirkungsweise des Amalgams in dem einen Gefäß ohne erkennbare Gründe auf, während sie in dem anderen Gefäß, unter genau gleichen Bedingungen mit denselben Materialien angesetzt, weitergeht. In einigen solchen Fällen konnte die Reduktion dadurch wieder in Gang gebracht werden, daß das amalgamierte Aluminiumblech[3]) mit Methanol ausgekocht wurde, woraus man auf eine Oberflächenwirkung schließen muß. Dagegen erwies sich, wenigstens hinsichtlich der Ausbeute an dimolekularem Reduktionsprodukt, sowohl

[1]) Bachér, a. a. O.

[2]) Vgl. dazu: Steinkopf u. Wolfram, Ann. Chem. **430**, 113f. (1923); Boëseken u. Cohen, Kon. Akad. d. Wet. Amsterdam **16**, 91, 962; **17**, 849 (1915); Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1375; Cohen, Rec. trav. chim. **38**, 72, 113 (1919); Chem. Zentralbl. **1919**, I, 832, III, 160; Higginbotham u. Lapworth, Chem. Zentralbl. **1923**, III, 738; Willstätter, Seitz u. Bumm, Ber. **61**, 872 (1928).

[3]) Es wurde zu den letzten Versuchen schließlich stets Aluminiumblech (Merck) von 0,1 mm Stärke verwendet.

dauerndes Rühren wie auch die Größe der Oberfläche als belanglos, da mit 0,5 mm und 0,1 mm starkem Aluminiumblech bei gleicher angewandter Gewichtsmenge prinzipiell keine andere Zusammensetzung des Endproduktes erzielt wurde. Auch konnte kein unmittelbarer Zusammenhang festgestellt werden zwischen der mehr oder minder stürmischen Entwicklung von molekularem, also ungenütztem gasförmigem Wasserstoff einerseits und dem molekularen oder dimolekularen Verlauf der Hydrierung andererseits, wobei allerdings bemerkt sei, daß es sich um Schätzungen nach Augenmaß handelt; exakte Messungen des Ausnutzungskoeffizienten[1]) zur Feststellung etwaiger Abhängigkeit des Verlaufs der Reduktion nach der mono- oder dimolekularen Seite hin von diesem wurden nicht angestellt. Zu bemerken ist, daß das Aluminiumblech mit einer eisernen[1]) Schere zerschnitten war, wodurch möglicherweise katalytische Beeinflussung stattfindet; für derartige Einflüsse spricht unter Umständen auch die frühere Beobachtung[2]), daß die Wirksamkeit des Aluminiumamalgams weitgehend abhängig ist von der Reinheit des angewandten Aluminiums.

Es wurde schließlich gefunden, daß man die besten Ausbeuten an dem Gemisch der beiden möglichen isomeren 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester erhält, wenn man in Methanollösung ohne Zusatz von Wasser arbeitet; auch braucht man das Aluminium nicht vorher zu amalgamieren, sondern man versetzt zweckmäßiger die methylalkoholische Lösung des Esters nach Zugabe des zerschnittenen Aluminiumblechs nach und nach mit einer gering-prozentigen Lösung von Sublimat in Methanol. Das ganze Verfahren wird zudem angenehm beschleunigt, da man bereits nach 12stündigem Stehen aufarbeiten kann.

Über die Addition von Kaliummetall an den Benzalmalonsäureester und eine Parallele zur Hydrierung mittels Aluminiumamalgam

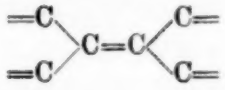
Von besonderem Interesse hinsichtlich der Wirkungsweise des Aluminiumamalgams ist ja die Beobachtung, daß gerade

[1]) Willstätter, Seitz u. Bumm, a. a. O.
[2]) Thiele u. Merck, Ann. Chem. 415, 265 Anm. 2 (1918).

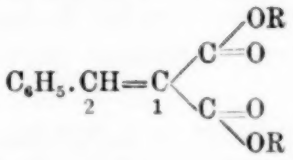
bei Verwendung dieses Reduktionsmittels häufig „di-molekulare" Hydrierungen stattfinden. Es ergibt sich hier — ähnlich wie das Willstätter[1]) kürzlich ausgesprochen hat — ein naher Zusammenhang mit den Ergebnissen der Arbeiten Schlenks[2]) und Mitarbeiter über die Addition von Alkalimetall an Doppelbindungen, der für den vorliegenden Fall des Benzalmalonsäureesters experimentell erhärtet werden konnte.

Die Tatsache der Entstehung dimolekularer Reduktionsprodukte in einzelnen Fällen von Hydrierungen unter bestimmten Bedingungen und der gelegentlichen Bildung gesättigter dimolekularer Dialkaliverbindungen aus ungesättigten Verbindungen läßt die Möglichkeit einer einheitlichen Erklärung beider Erscheinungen zu: in beiden Fällen haben die Kohlenstoffatome, die durch die Doppelbindung verknüpft sind, infolge verschiedenartiger Substitution ein untereinander verschieden großes Bestreben, sich mit Wasserstoff oder Alkalimetall zu verbinden; ist der Unterschied groß genug, so wird es praktisch möglich sein, zunächst nur ein Wasserstoff- oder Alkaliatom zu addieren, während das so gebildete „Radikal" leichter mit einem zweiten ebenso gebildeten Radikal die dimolekulare gesättigte Verbindung bildet, als daß es mit einem weiteren Wasserstoff- oder Alkalimetallatom zum monomolekularen Körper zusammentritt.

Da nach Schlenk[3]) Verbindungen mit der Valenzanordnung



sich an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung als besonders additionsbereit für Alkalimetalle erwiesen, stand zu erwarten, daß der Benzalmalonsäureester

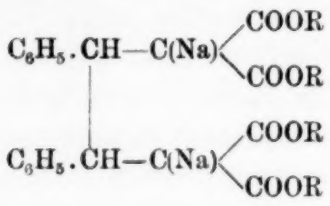


[1]) Willstätter, Seitz u. Bumm, a. a. O. — Die Mitteilung erfolgte nach Abschluß dieser Arbeit.

[2]) Schlenk, Appenrodt, Michael u. Thal, Ber. 47, 473 (1914); Schlenk, Sitzber. der Preuß. Akad., Berlin 1927, 154.

[3]) Schlenk: „Organometall-verbindungen", Absatz: „Organoalkali-verbindungen, Abschnitt III, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, II. Aufl., S. 965 (Leipzig 1924).

Alkalimetall am Kohlenstoff 1 addieren würde und daß bei genügend großer Differenziertheit der Additionsbereitschaft gegenüber dem Kohlenstoffatom 2 — die allerdings durch die Substitution durch Phenyl immerhin geschwächt erscheinen muß — das dimolekulare Produkt



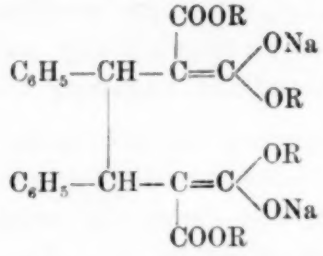
entstehen mußte. Tatsächlich konnte nun auch durch Behandeln des Benzalmalonsäureesters mit einem Mol Kalium in einer Wasserstoffatmosphäre unter kochendem Toluol und nachträgliches Zersetzen der braunen gallertigen, durch Zusatz von Äther körnig werdenden Alkaliverbindung der 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäuremethylester, allerdings nur in seiner hochschmelzenden Form, gewonnen werden, der auch beim Hydrieren mittels Aluminiumamalgam entsteht. Es verhält sich also beim Reduzieren mit letzterem der Wasserstoff „in statu nascendi" — diese bisher gebräuchliche Ausdrucksweise beweist die heute noch bestehende völlige Unkenntnis vom Wesen der Metallamalgam-Reduktionen — in diesem Fall genau wie Alkalimetall und es ergibt sich die Frage, ob diese Parallele nicht nur eine scheinbare ist, oder anders ausgedrückt, ob nicht auch beim Arbeiten mit Amalgam primär das Metall addiert wird. Für das Alkaliamalgam hat Willstätter[1]) kürzlich diesen Schluß gezogen, doch fragt es sich, ob man für diese Amalgame einen besonderen von der Wirkungsweise der anderen Amalgame abweichenden Mechanismus anzunehmen gezwungen ist. Die Fragen können heute noch nicht beantwortet werden.

Der nach der dargestellten Auffassung vom differenzierten Additionsbestreben der beiden „ungesättigten Kohlenstoffatome" naheliegende Versuch, die Ausbeute an dimolekularem Produkt dadurch zu steigern, daß man die Wirkungsweise des Aluminiumamalgams so weit durch geeignete Katalysatoren

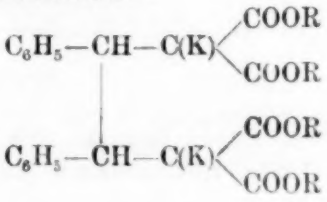
[1]) Willstätter, Seitz u. Bumm, a. a. O.

hemmt, daß gerade noch das bevorzugte Kohlenstoffatom 1 additionsfähig bleibt, ließ sich bisher leider nicht verwirklichen, weil eine künstliche Vergiftung des Amalgams nicht zu erzielen war. Auch die Herabsetzung des auf der gleichen Oberfläche und Gewichtsmenge Aluminium niedergeschlagenen Quecksilbers durch Anwendung von fallenden Mengen Sublimat bei Bereitung des Amalgams brachte die gewünschten Erfolge ebensowenig, wie die Steigerung der Konzentration der Esterlösung, die das Zusammentreten der „Radikale" erleichtern sollte.

Die besprochene Einwirkung von Alkalimetall auf den Benzalmalonsäureester unter Bildung der Dikaliumverbindung des hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters ist noch insofern von Interesse, als durch die Einwirkung von Kalium auf diesen letzteren Ester die erwartete Dikaliumverbindung nicht erhalten werden konnte; jedenfalls wird das Ausgangsmaterial durch Zerlegen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure nicht wieder zurückerhalten.[1]) Es ist im übrigen durchaus möglich, daß die durch Verknüpfung zweier Mole Benzalmalonsäureester mittels Anlagerung von Alkalimetall erhaltene Dialkaliverbindung überhaupt nicht identisch ist mit dem Produkt der Einwirkung von Alkoholat auf den Ester. Es ist wahrscheinlich, daß wir es in letzterem Fall nicht mit einer wahren Organometallverbindung zu tun haben, sondern mit einer Metallverbindung der Enolform:



während im ersteren Fall nach den Darlegungen nur eine Verbindung von der Konstitution



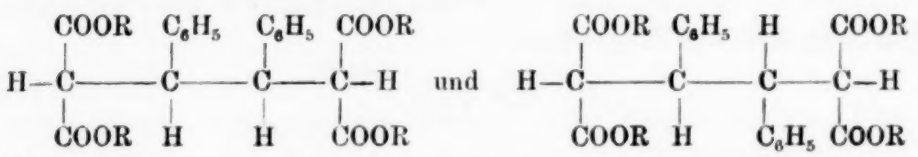
[1]) Bachér, a. a. O.

entstehen kann. Leider konnte diese letztere Verbindung noch nicht unmittelbar zur Synthese durch Umsetzung mit Brom benutzt werden, da stets ungenutztes Kalium zugegen bleibt und eine Abtrennung davon schwierig ist. Es ist nicht unmöglich, daß die eventuelle Verschiedenheit der beiden Metallverbindungen auch in deren Reaktionen Ausdruck findet.

Durch einen Orientierungsversuch mit Zimtsäure-methylester konnte festgestellt werden, daß die Anlagerung von Alkalimetall an ungesättigte Säureester, die infolge der Anwesenheit eines α-ständigen Wasserstoffatoms zur Enolisierung fähig sind, in anderem Sinne und auch erheblich leichter erfolgt, als oben für den Benzalmalonester, bei dem die Enolisierung der Carboxylgruppe ausgeschlossen ist, sichergestellt; es entstanden jedenfalls nicht die beiden bekannten isomeren 2,3-Diphenyladipinsäureester, auch nicht Hydrozimtsäureester. Da Untersuchungen auf diesem Gebiet zweifellos von allgemeinerem Interesse sind bezüglich der Enolisierbarkeit der Carboxylgruppe[1]), der Erkennung der Partialaffinitäten der Molekeln und des Zusammenhangs mit dem Mechanismus der Hydrierung ungesättigter Verbindungen, insonderheit mit Amalgamen, beabsichtige ich, das Verhalten ungesättigter Säureester gegen Alkalimetall weiter zu verfolgen.

Über das verschiedene Verhalten der beiden stereoisomeren 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsäureester beim Versuch zur intramolekularen Vierringbildung und Rückschlüsse auf ihre räumliche Lagerung hieraus.

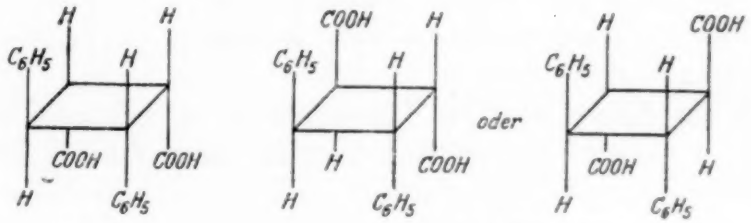
Die beiden[2]) möglichen stereoisomeren Formen des 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters müssen den untenstehenden Formeln entsprechen, von denen die erste die Mesoform, die zweite die Racemform darstellt:



[1]) Vgl. Scheibler u. Voss, Ber. 53, 388 (1920); Scheibler u. Ziegner, Ber. 55, 789 (1922); Scheibler u. Schmidt, Ber. 58, 1198 (1925); Scheibler, Marhenkel u. Bassanoff, Ber. 58, 1198 (1925).

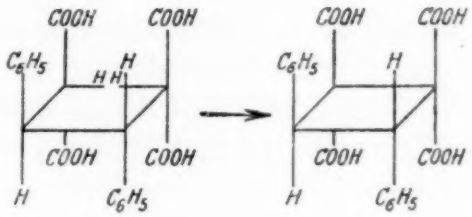
[2]) Bachér, a. a. O.

Eine Entscheidung darüber, wie die Formeln auf die beiden bekannt gewordenen Ester zu verteilen sind, könnte durch Feststellung der Spaltbarkeit oder Nichtspaltbarkeit der zugehörigen Säuren herbeigeführt werden. Dieser Versuch wurde vorerst nicht ausgeführt, doch läßt sich aus dem Resultat der Ringschließung durch die oben angegebene Reaktionsfolge ein Rückschluß ziehen auf die Konfiguration des zu dieser Synthese benutzten niedrigschmelzenden acyclischen Esters (Schmp. 163—164°). Für die bei dieser Ringverknüpfung entstehenden Säuren, ζ- und — wie neu gefunden wurde — δ-Truxinsäure, ist nämlich — die nunmehr durch Synthese gesondert bewiesene Cyclobutanform vorausgesetzt — die Konfiguration streng bewiesen.[1]) Beide Truxinsäuren enthalten sicher die beiden Phenylgruppen in trans-Stellung zueinander:



ζ-Säure δ-Säure

woraus mit Sicherheit zu schließen ist, daß der niedrig schmelzende Ester die Racemform darstellt und daß der cyclischen Tetracarbonsäure, aus der die beiden aufgefundenen Truxinsäuren entstehen — und eine dritte, bisher überhaupt noch nicht bekannte entstehen könnte — die Konfigurationsformel entspricht:



Denn eine Umlagerung der Phenylgruppen dürfte bei den angewandten Reaktionen der Synthese und auch weiter deswegen

[1]) Stoermer u. Scholtz, Ber. 54, 85 (1921).

nicht in Frage kommen, weil an den Umsetzungen die beiden die Phenylgruppen tragenden Kohlenstoffatome in keiner Weise beteiligt sind. Es sei darauf hingewiesen, daß bei den Truxin- und Truxillsäuren erfahrungsgemäß die Umlagerung der Phenylgruppe nur durch die Kalischmelze erzwungen werden kann.

Während nun der niedrigschmelzende Ester verhältnismäßig leicht unter Bildung nur weniger Nebenprodukte die cyclische Verbindung gibt, versagt die gleiche Reaktion bei dem hochschmelzenden Diastereoisomeren völlig. Es konnte in keinem Fall eine halogenfreie Ringverbindung erhalten werden, vielmehr gewinnt man — neben mehr oder minder großen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials — nur bromhaltige Substanzen, die ihre Entstehung zweifellos im wesentlichen dem Austausch des Alkalimetalls durch Brom verdanken.

Sucht man nach einer Erklärung für dieses auffällig unterschiedliche Verhalten der beiden Isomeren, so ergibt sich folgendes:

Beide Ester sind als Diastereoisomere mit zwei mittelständigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die die Phenylgruppen tragen, lediglich durch die Stellung der Phenylgruppen voneinander unterschieden. Es scheint also, als ob die Kraftwirkungen, die die Phenyle entweder aufeinander oder auf andere Atome (bzw. Atomgruppen) der Molekel ausüben, die Kohlenstoffkette in dem einen Fall in einer Form stabilisieren, in der die Atome die zum Ringschluß geeignete Stellung besitzen, während sie in dem anderen Fall die Molekel diejenige räumliche Lage einnehmen lassen, in der die zu verknüpfenden Valenzen weitmöglichst voneinander entfernt liegen. Dieser Schluß ist — worauf ausdrücklich hingewiesen sei — nur deshalb zulässig, weil es sich hier um eine gleiche Reaktion an strukturell gleichen Verbindungen handelt; die „Ausweichreaktion“ in dem einen Fall kann also bei sonstiger Gleichheit aller Faktoren lediglich bedingt sein durch die räumlich verschiedene Anordnung der Atome und Atomgruppen in den Molekülen.

Für die leicht in ζ- und δ-Truxinsäure überführbaren Ester wird man daher annehmen dürfen, daß die räumliche Anordnung der Atome im Molekül der Stellung nahe kommt, die Fig. 1 zeigt — oder, nimmt man in den acyclischen Ver-

bindungen ein ständiges Schwingen der Atome um eine bevorzugte Gleichgewichtslage an —, daß sie die mittlere Lage zeigt, um die die Schwingungen erfolgen.

Für den nicht zum Ringschluß (auf gleiche Weise) zu bringenden hochschmelzenden Ester aber ergibt sich dann als Mittel der Schwingungen eine Lagerung der Atome im Raum, wie sie Fig. 2 darstellt. Hier liegen die zu verknüpfenden Valenzen räumlich weit voneinander entfernt und die ganze Molekel zeigt einen langgestreckten Aufbau. Die Schwingungsamplitude reicht nicht aus, die beiden in Frage kommenden Valenzen einander für den Ringschluß genügend zu nähern.

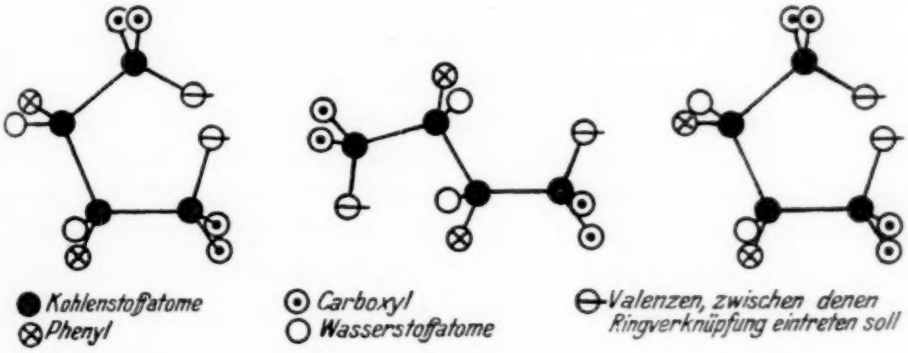


Fig. 1 Racemform

Fig. 2

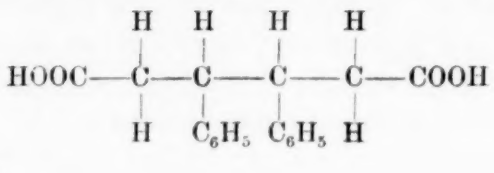
Fig. 3 Mesoform

Beide Raumformeln sind nun dadurch ausgezeichnet, daß die beiden an benachbarten Kohlenstoffatomen haftenden Phenyle in diesen (extremen) Lagen voneinander die größtmöglichste Entfernung aufweisen — oder anders ausgedrückt —, daß sie von dem nachbarständigen Wasserstoffatom den geringsten Abstand haben. Beide Raumformen werden also anscheinend bedingt durch ein- und dieselbe Ursache, die in der Betätigung von Kraftwirkungen, die von den Phenylen ausgehen, zu suchen ist. Es mag dabei dahingestellt bleiben, ob diese Wirkungen in einer Betätigung von Restvalenzen zwischen dem Phenyl und dem Nachbarwasserstoffatom bestehen, oder ob in beiden Fällen die räumlich entfernteste Stellung der Phenylgruppen etwa auf gegenseitig abstoßend wirkenden Kräften beruht. Weniger erscheint es dagegen wahrscheinlich, daß lediglich die „Raumerfüllung“ die räumlich nahe Stellung verhindert.

Schließlich wäre jedoch noch eine andere Erklärung für das verschiedene Verhalten beider Ester bezüglich der Ringbildung möglich; es könnte das Ausbleiben der Vierringbildung auf einer „sterischen Hinderung" beruhen; die Raumerfüllung der zwei Phenyl- und zwei Carboxylgruppen, die bei dem Ringschluß auf eine Seite der Vierringebene zu liegen kämen, könnte die ohnehin schon nur unter Spannung mögliche Vierringbildung unmöglich machen. Zuungunsten dieser Annahme spricht aber die Überlegung, daß gerade diese Raumerfüllung eben um so weniger auch die den Ring vorbildende Struktur der kettenförmigen Verbindung nach Fig. 3 zulassen wird, da in den acyclischen Verbindungen die freien Schwingungen der Atome nicht — oder nur durch Restvalenzwirkung weniger stark als in den cyclischen — behindert sind.

Eine sichere Entscheidung zwischen diesen aus den bisherigen Versuchen ableitbaren Auffassungen wäre durch Messung des Verhältnisses der Dissoziationskonstanten[1]) möglich. Die Größe dieses Quotienten steht bekanntlich in einem bestimmten Verhältnis zur Intensität der Wechselwirkung zwischen den Carboxylgruppen und läßt so Rückschlüsse zu auf die räumliche Entfernung der ionogenen Gruppen, wobei allerdings in diesem Falle neben der elektrostatischen Beeinflussung die bei Malonsäuren anzunehmende „Wirkung durch die Kette" in Rechnung zu setzen wäre. — Auch dürften sich möglicherweise aus vergleichenden röntgen-krystallographischen Messungen Schlüsse auf die Richtigkeit der gewonnenen Vorstellungen ziehen lassen.

Aus dem hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-methylester konnte durch alkalische Verseifung und Kohlendioxydabspaltung die hochschmelzende Diphenyl-adipinsäure[2]) erhalten werden, der danach die Formel



zuzuteilen ist.

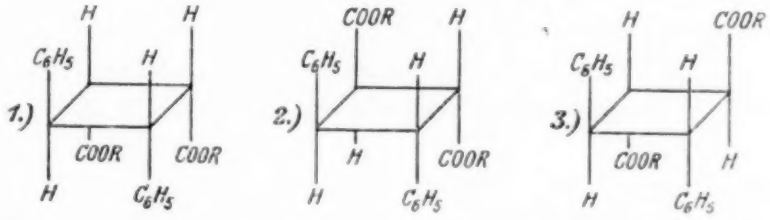
[1]) Vgl. Bjerrum, Ph. Ch. **106**, 219 (1923); vgl. auch: Kuhn u. Wassermann, Helv. **11**, 31 ff. (1928).

[2]) Henle, Ann. Chem. **348**, 19, 23 (1906).

Über die Verseifung und Kohlendioxydabspaltung des 2,3-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-tetramethylesters

Bei der Synthese entsteht, wie erwähnt, im wesentlichen der ζ-Truxinsäureester. Daneben läßt sich in geringen Mengen δ-Truxinsäureester isolieren, der durch Mischprobe identifiziert wurde. Beide Ester gehen aus dem durch Ringschluß unmittelbar erhaltenen Tetracarbonsäureester hervor, dessen Konfigurationsformel auf S. 317 angegeben wurde.

Aus diesem Ester können theoretisch auf dem bezeichneten Wege drei isomere Dicarbonsäureester entstehen:

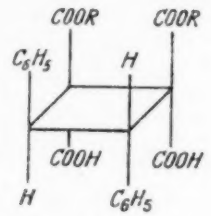


von denen zwei bereits bekannt sind und von denen die eine, die ζ-Truxinsäure, hinsichtlich ihrer Konfiguration eindeutig[1]) bestimmt werden konnte (Nr. 1), während für die andere, die δ-Truxinsäure, nur mit Wahrscheinlichkeit die Entscheidung zwischen Formel 2 und 3 zugunsten der letzteren getroffen werden konnte. Tatsächlich wurden jedoch bei der Synthese nur zwei, und zwar eben diese bekannten Truxinsäuren aufgefunden. Die Nichtauffindung gerade der bisher noch unbekannten dritten Truxinsäure mit trans-ständigen Phenylgruppen möchte ich nicht als Beweis für deren Unbeständigkeit oder gar Nichtexistenzfähigkeit ansehen; es erscheint nicht ausgeschlossen, daß geringe Spuren von Ester dieser Säure beim Aufarbeiten des anfallenden Reaktionsgemisches, gerade weil wir deren Eigenschaften noch nicht kennen, übersehen wurden und beim Arbeiten mit erheblich mehr Material auffindbar sind. Möglich ist allerdings auch, daß einer der beiden aufgefundenen Truxinsäureester ein Umlagerungsprodukt des primär entstehenden unbekannten und vielleicht verhältnismäßig unbeständigen Esters ist.

Bei der genauen Kenntnis der Konfiguration der aufgefundenen Truxinsäuren läßt sich nun aus dem erhaltenen

[1]) Stoermer u. Scholtz, a. a. O.

Resultat erkennen, welche Estergruppen bei der halbseitigen Verseifung zuerst angegriffen werden. Aus der Bildung des ζ-Säureesters als Hauptprodukt der Reaktion muß geschlossen werden, will man nicht intramolekulare Umesterung bei der Anwendung der hohen Temperatur (210°) zur Erklärung heranziehen, daß die Verseifung des Tetracarbonsäureesters im wesentlichen asymmetrisch verläuft. Die zweibasische Estersäure, aus der beim Erhitzen der ζ-Truxinsäureester entsteht, muß die Konfiguration



haben, da nur freie Carboxylgruppen als Kohlendioxyd abgespalten werden können.

Die asymmetrische Verseifung war nicht vorauszusehen, da man aus der Formel des Tetracarbonsäureesters annehmen mußte, daß die Verseifung an korrespondierenden Estergruppen auf beiden Seiten der Ringebene angreifen würde. Über die Gründe, die in dem konkurrierenden Einfluß von sterischer Hinderung und verschiedener Acidität der Carboxylgruppen zu suchen sein werden, kann vorläufig nichts Näheres ausgesagt werden.

Bemerkenswert ist auch die außerordentlich schwere Verseifbarkeit der Estersäure zur vierbasischen Säure; aus dieser entsteht interessanterweise ebenfalls, wie Vogel[1]) in einer (nach Abschluß dieses Teiles der Arbeit veröffentlichten) Mitteilung berichtet, durch Abspaltung von Kohlendioxyd in der Hauptsache[2]) ζ-Truxinsäure, so daß auch hier die beiden Carboxylgruppen abgespalten werden, die zuerst der Verseifung anheimfallen. Es mag in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß durch Verseifung des Esters der Cyclobutan-1,1-

[1]) J. Vogel, Chem. Soc. 1928, Aprilheft; vgl. auch Vogel, Chem. Soc. 1927, 1985 f.

[2]) Ich halte nach der Mitteilung Vogels die Abwesenheit weiterer Truxinsäuren im Reaktionsgemisch für nicht sicher erwiesen.

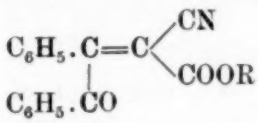
2,2-tetracarbonsäure und Abspaltung von Kohlendioxyd auch nur die cis-Dicarbonsäure[1]) entsteht.

Versuche zur Synthese des 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters durch Kondensation von Benzil mit Cyanessigester

Wegen der — besonders anfänglich erhaltenen — mäßigen Ausbeute an dem als Ausgangsmaterial für die Truxinsäuresynthese verwendeten 2,3-Diphenyl-tetracarbonsäure-1,1,4,4-ester wurden einige Versuche zur Darstellung des Esters aus Benzil und Malonsäure und deren Abkömmlingen angestellt.

Die Umsetzung von Benzil mit Brommalonsäureester in Gegenwart von aktiviertem Zink in Benzollösung ergab bei großer Reaktionsträgheit derartig schlechte Ausbeuten an krystallisierten Produkten, daß weitere Versuche als aussichtslos aufgegeben wurden.

Durch direkte Kondensation von Benzil mit Malonsäureester mittels Natriumäthylat war es Japp und Davidson[2]) nur gelungen, eine Molekel Malonester mit einer Ketogruppe zur Umsetzung zu bringen. Da der Cyanessigester meist sich als reaktionsfähiger erweist als der Malonester, versuchte ich, diesen mittels Piperidin oder Diäthylamin mit Benzil im Verhältnis 2:1 zu kondensieren. Selbst bei überschüssigem Cyanessigester wurde auch hier stets nur in der Hauptsache — neben anderen Kondensationsprodukten — der 2-Benzoyl-benzal-cyanessigester (Desyliden-cyanessigester)



erhalten. Der gleiche Körper entsteht auch durch Einwirkung von Bromcyanessigester auf Benzil in Gegenwart von Zink, wobei man intermediär die Bildung des gesättigten β-Oxyesters wird annehmen dürfen, ähnlich wie auch der Benzoinylmalonsäureester[2]) leicht Wasser abspaltet.

Da eine weitere Kondensation mit einer zweiten Molekel Cyanessigester nicht zu erzielen war, wurde versucht, nach

---

[1]) Perkin, Soc. 51, 22 (1887); 65, 582 (1894); Ber. 26, 2244 (1893).

[2]) Japp u. Davidson, Soc. 67, 133 (1895); Chem News 70, 267 (1895).

Aufhebung der Doppelbindung zum Ziel zu kommen. Die katalytische Hydrierung am Palladium–Bariumsulfat-Kontakt verlief sowohl bei dem Methyl- und Äthylester, wie auch bei der Säure (als Natriumsalz) glatt. Die Konstitution des gesättigten Esters wurde zudem sichergestellt durch die Synthese aus Bromdesoxybenzoin und Natriumcyanessigester:

Durch Oxydation erhält man aus der gesättigten Säure Benzoesäure, während die zugehörige ungesättigte Säure dabei Benzil liefert.

Bei den weiteren Versuchen, den so erhaltenen gesättigten Ketonsäureester mit Cyanessigester zu kondensieren, wurde nun die Beobachtung gemacht, daß der Ester sowohl durch Einwirkung von Piperidin, wie auch von Alkalialkoholat Veränderung erleidet. Die Empfindlichkeit gegen Basen ist dabei eine erstaunlich große. Beim Befeuchten mit basisch reagierenden Stoffen färben sich die schneeweißen Krystalle des Esters augenblicklich tief orangefarben; bei längerem Stehen mit Piperidin oder Diäthylamin scheiden sich aus der sich langsam wieder entfärbenden Lösung Krystalle eines Körpers ab, der nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung hat wie der Ausgangsester, ohne mit ihm identisch zu sein. Bemerkenswert ist, daß der gleiche Körper zuweilen auch — wohl sekundär bei Gegenwart von etwas überschüssigem Natrium — unmittelbar bei der soeben erwähnten Einwirkung von Natriumcyanessigester auf Bromdesoxybenzoin auftritt.

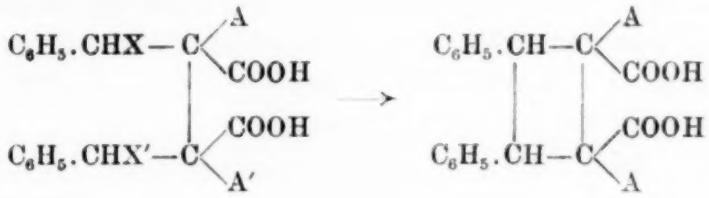
Da man es hier anscheinend mit einem inneren Kondensationsprodukt zu tun hat, und weitere Versuche in der beabsichtigten Arbeitsrichtung nicht zum Ziele führten, wurden die Untersuchungen hier vorläufig abgebrochen, da sie ja nur der rationellen Darstellung des 2,3-Diphenyl-tetracarbonsäure-1,1,4,4-esters dienen sollten. Immerhin dürfte die zuletzt erwähnte Reaktion einer weiteren Bearbeitung wert sein, wobei auch die als Nebenprodukte bei der Kondensation von Benzil mit Cyanessigester auftretenden Körper näher zu untersuchen sein würden, von denen einer sich dadurch auszeichnet, daß

die völlig farblosen Krystalle eine intensiv tintenfarbig-dunkelblaue Schmelze zeigen.

Erwähnt seien nur noch die Schmelzpunktsanomalien in der Reihe dieser Verbindungen: Der Äthylester der ungesättigten Säure (Schmp. 141°) schmilzt höher als der Methylester (Schmp. 125°), die freie Säure (ohne Krystallbenzol, Schmp. 135°) sogar tiefer als der Äthylester. Die gesättigte Säure (Schmp. 190°), die ein in Wasser auffallend schwer lösliches Natriumsalz bildet, schmilzt wesentlich höher als die ungesättigte; dagegen zeigen der Äthylester (Schmp. 83°) und der Methylester (Schmp. 118°) dieser Säure normales Verhalten. Die aus den beiden Estern durch Einwirkung von Piperidin oder anderen Basen erhaltenen Körper (mit gleicher prozent. Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial) schmelzen fast bei gleicher Temperatur (Methylester 153—154°, Äthylester 150—151°), sind aber nicht identisch; sie sind schwer farblos zu erhalten; kocht man eine alkoholische Lösung mit Tierkohle (Kahlbaum), so färbt sie sich immer intensiver gelb.

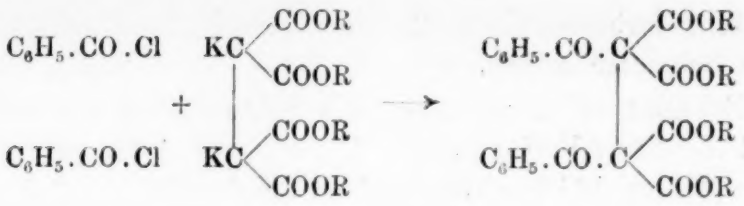
Über den Dibenzoyl-äthan-tetra-carbonsäureester

Aufbau und Eigenschaften des 1,2-Dibenzoyl-äthan-tetracarbonsäureesters zu untersuchen schien mir deswegen von Interesse, weil dieser Ester als ein geeignetes Ausgangsmaterial angesehen werden mußte für den Versuch, die Truxinsäure durch innermolekularen Ringschluß zwischen den beiden die Phenylgruppen tragenden Kohlenstoffatomen nach dem allgemeinen Schema:



darzustellen.

Der Ester läßt sich mit verhältnismäßig guter Ausbeute leicht durch Umsetzung von 2 Mol Benzoylchlorid mit 1 Mol alkoholfreiem Dikalium-äthan-tetra-carbonsäureester gewinnen:



In dieser Verbindung sind die beiden Benzoylreste ganz außerordentlich locker an die Kohlenstoffatome der Kette geknüpft; sowohl durch Alkali, wie durch Säuren werden beide Benzoylgruppen als Benzoesäure abgespalten, so daß die zugehörige freie Säure nicht darstellbar war.

Um den Ester zur Truxinsäuresynthese nach dem oben gegebenen Schema verwenden zu können, mußte versucht werden, die Ketogruppen zu reduzieren. Wenn es auch wenig wahrscheinlich schien, durch intramolekulare Pinakonreduktion unmittelbar zu einem Cyclobutankörper zu gelangen, so durfte doch erwartet werden, daß nach Austausch der Hydroxylgruppen des entstandenen disekundären Alkohols durch Brom und Einwirkung von Metall auf dieses Dihalogenid die Ringverknüpfung verwirklichbar sei.

Tatsächlich aber läßt sich der Ester auf keine Weise zum Diol reduzieren; die Versuche wurden mit Aluminiumamalgam in ätherischer und alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam, mit Wasserstoff am Palladium- und am Platinkontakt ausgeführt. Selbst Insolation einer alkoholischen Lösung des Esters führte nicht zum Ziel, obwohl hierbei in der Regel die Ketogruppen auf Kosten des Alkohols reduziert werden.[1])

Bei allen diesen Reduktionsversuchen bleibt nun der Ester entweder unverändert, oder die Reduktion verursacht Abspaltung der Benzoylgruppen unter Bildung von Benzaldehyd. Hier liegt also einer der seltenen Fälle einer Sprengung der Kohlenstoffkette durch Reduktion vor.

Die gleiche Beobachtung wurde übrigens auch bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf den Benzoylmalon-

[1]) Vgl. hierzu auch die Bemerkung von Boëseken und Cohen, Chem. Zentralbl. 1915, I, 1376, die darauf aufmerksam machen, daß diese Reduktionsart unbedingt jegliches Auftreten von Basizität ausschließt, was selbst beim Arbeiten mit Aluminiumamalgam nicht der Fall ist.

säureester[1]) gemacht; auch hier konnte Benzaldehyd in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

Über den Versuch der Synthese des 1,2-Diphenyl-cyclobutans

Der Versuch wurde als Modellversuch für die Reaktionsfolge unternommen, die vom Dibenzoyl-äthan-tetracarbonsäureester auf dem oben mitgeteilten Wege zur Truxinsäure führen sollte. Als geeignetes Ausgangsmaterial standen die beiden stereoisomeren 1,4-Diphenyl-1,4-dioxybutane zur Verfügung, die man zweckmäßig durch katalytische Hydrierung der beiden dreifach ungesättigten 1,4-Diphenyl-butin-diole-1,4 erhält.[2]) Das niedrigschmelzende Diol entsteht übrigens auch durch Reduktion des 1,2-Dibenzoyläthans (Diphenacyl) mit Aluminiumamalgam.[3])

Aus beiden Diolen erhält man nun durch Umsetzung mit Phosphorbromid in Toluollösung ein und dasselbe Dibromid, das als 1,4-Diphenyl-1,4-dibrombutan anzusprechen ist. Durch Jodkalium in acetonischer Lösung läßt sich das Brom leicht durch Jod ersetzen und durch Kochen mit Zinkstaub in Aceton eliminieren.[4]) Die so erhaltene gesättigte, halogenfreie Substanz stellt ein dickes, kaum bewegliches Öl dar, das trotz mehrmonatlichen Stehens bisher nicht krystallisierte; leider konnte wegen der zu geringen Menge bisher zur Verfügung stehender Substanz eine weitere Untersuchung und Charakterisierung dieses vermeintlichen 1,2-Diphenyl-cyclobutan nicht vorgenommen werden. Vor allem wird festzustellen sein, ob der Dibromverbindung tatsächlich die angenommene Formel zukommt, da beim Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Brom mittels Phosphorbromid es keineswegs ganz sicher ist, daß das Halogen auch ohne Verlagerung einfach die Stelle der Hydroxylgruppe im Molekül einnimmt.[5]) Auffallend ist jedenfalls das Verschwinden der Isomerie bei der Darstellung des Dibromids.

[1]) Vgl. hierzu auch den komplizierten Verlauf von Ketonsäureesterreduktionen mittels Aluminiumamalgam: Steinkopf u. Wolfram, Ann. Chem. **430**, 113 f. (1923).

[2]) Dupont, Ann. chim. phys. [8] **30**, 485 f.; Chem. Zentralbl. **1914**, I, 756.

[3]) Vgl. Fritz, Ber. **28**, 3034 (1895).

[4]) Vgl. dazu auch: Conant u. Lutz, Am. **49**, 1083; Chem. Zentralbl. **1927**, II, 54.

[5]) Kuhn u. Winterstein, Helv. **11**, 129 (1928).

Beschreibung der Versuche

1. Die Truxinsäuresynthese

Darstellung des 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylesters

Zu der bereits mitgeteilten[1]) Darstellung dieses Esters ist hinzuzufügen, daß die Ausbeute an diesem dimolekularen Reduktionsprodukt bis auf 26% gesteigert werden kann, wenn man die Reduktion statt in ätherischer in methylalkoholischer Lösung vornimmt; dabei erübrigt sich die vorhergehende Darstellung des Amalgams.

Man löst zweckmäßig z. B. 50 g Benzalmalonsäure-dimethylester in 750 ccm Methanol, gibt 50 g in kleine, etwa 1 qcm große Blättchen zerschnittenes Aluminiumblech von 0,1 mm Stärke (Merck) in das Gefäß und setzt noch 20 ccm einer 0,1 prozent. methylalkoholischen Sublimatlösung hinzu. Die Reaktion beginnt bald sehr stürmisch zu werden; man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser. Schon nach 12 stündigem Stehen ist das Aluminiumblech weitgehend verbraucht, und das ganze Gefäß von einem fast trockenen, meist noch warmen grauen Pulver angefüllt. Man löst nunmehr, nach eventuellem Absaugen des Methanols auf der Nutsche, die ganze Masse in Salzsäure, äthert kräftig aus, saugt die sich ausscheidenden unlöslichen Krystalle des Gemisches der beiden isomeren Ester ab und verarbeitet wie angegeben weiter.

Dies Verfahren der direkten Zugabe von Sublimat in die Reaktionslösung läßt sich auch auf das Arbeiten in ätherischer Lösung übertragen. Gibt man z. B. im Laufe der Reaktion 20 ccm einer 0,1 prozent. wäßrigen Sublimatlösung zu einer 50 g Ester enthaltenden ätherischen Lösung (750 ccm), so erhält man durchschnittlich 15—19% Ausbeute an dimolekularem Estergemisch.

Ein Zusatz von etwa 4% Alkohol zu der ätherischen Lösung beschleunigt meist die Reaktion und beeinflußt die Ausbeute in der Regel günstig.

[1]) Bachér, Ber. 61, 543 (1928).

Trennung der beiden Isomeren

Bei der Verarbeitung größerer Mengen des Estergemisches (etwa 50 g) ist es ratsam, keine allzu große Menge Äther zum Ausziehen des Gemisches zu verwenden; es löst sich dann allzuviel von dem hochschmelzenden Ester mit. Man ziehe daher lieber 10—15 mal mit nicht mehr als 200 ccm Äther heiß aus und krystallisiere den aus dem ätherischen Filtrat beim Erkalten wieder ausfallenden niedrigschmelzenden Ester aus heißem Methanol um. Der ungelöst zurückbleibende hochschmelzende Ester läßt sich auch gut aus Benzol–Ligroin umkrystallisieren.

Den Angaben über die eigentliche Ringschlußreaktion ist nichts hinzuzufügen. Bei der Aufarbeitung empfiehlt es sich, nach der Umsetzung mit Brom zunächst das als Lösungsmittel verwendete Xylol vor dem Durchschütteln mit Wasser im Vakuum weitgehend abzudestillieren und dann durch Äther zu ersetzen.

Die Verseifung des cyclischen Esters zur Dimethylestersäure

erreicht man am besten durch sechsstündiges Erwärmen mit einer 15 prozent. methylalkoholischen Kalilauge. Die Estersäure fällt dann nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern unmittelbar krystallin aus. Die Dimethylestersäure vom Schmp. 203—205° ist nicht völlig einheitlich; bei der

Abspaltung von Kohlendioxyd durch etwa 20 Minuten langes Erhitzen auf 210° bildet sich nicht nur der ζ-Truxinsäureester, der wie angegeben isoliert wird, sondern auch der δ-Truxinsäuredimethylester, der sich in den Mutterlaugen befindet. Man trennt letzteren Ester vom ζ-Säureester durch Auskochen des Estergemisches mit Petroläther, dem einige Tropfen (4 %) Ligroin zugesetzt sind. Die Hauptmenge des ζ-Truxinsäureesters bleibt dabei ungelöst, während der δ-Säureester glatt in Lösung geht. Man krystallisiert den δ-Säureester aus Methanol um. Schmp. 75—76° (Identifizierung durch Mischprobe). Bei der alkalischen Verseifung erhält man daraus δ-Säure vom Schmp. 173—174°.

2. Versuch der Synthese mit dem hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester

Der hochschmelzende stereoisomere Ester wurde genau denselben Umsetzungen unter denselben Bedingungen unterworfen. Beim Aufarbeiten der Reaktionslösung erhält man — neben mehr unumgesetztem Ausgangsmaterial als beim Arbeiten mit dem niedrigschmelzenden Ester — und neben harzigen Körpern ein Gemisch bromhaltiger Substanzen, das in seine anscheinend zwei verschiedenen Komponenten zu zerlegen noch nicht völlig gelang. Die bromfreie cyclische Verbindung konnte nicht erhalten werden.

3. Verseifung des hochschmelzenden Diphenyl-butan-tetramethylesters und Abspaltung von Kohlendioxyd

Kocht man eine Probe des Esters mit starkem alkoholischem Kali, so tritt bald Verseifung ein; gleichzeitig beobachtet man die Abscheidung von Kaliumcarbonat, das man — um Stoßen zu vermeiden — zweckmäßig durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung bringt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure fällt eine Säure, die — einige Zeit auf 230° zur Vervollständigung der Kohlendioxydabspaltung erhitzt — nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den Schmp. 276° zeigt und sich identisch erwies mit der bekannten hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-adipinsäure (Mischprobe).

4. Weitere Versuche zur Darstellung des 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylesters

Einwirkung von Kaliummetall auf den Benzal-malonsäureester

Ein Mol Kalium wird unter Toluol fein zerstäubt, frisch destillierter Benzal-malonsäure-dimethylester, in Toluol gelöst (1 Mol), hinzugegeben und ein Strom trockenen Wasserstoffgases durch den mit Kühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben geleitet. Eine Umsetzung erfolgt — dem Auge merkbar jedenfalls — bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Auch beim Erhitzen bis zum Sieden des Toluols setzt die Reaktion nur langsam ein. Nach stundenlangem Kochen ist die Lösung

tief braun gefärbt und die festen Kaliumkügelchen sind reichlich von einer gallertigen bräunlichen Kaliumverbindung eingeschlossen, so daß dadurch schließlich der weitere Fortlauf der Reaktion wirksam verhindert wird. Es wurde daher nach sechsstündigem Kochen trockener Äther hinzugegeben, wodurch die entstandene Kaliumverbindung körniger wurde. Man schüttelt kräftig durch und kann so wenigstens teilweise suspendierte organische Kaliumverbindung vom Kaliummetall trennen.

Die vom Kaliummetall abdekantierte Suspension wurde auf der Nutsche filtriert, die Kaliumverbindung auf dem Filter mit Äther gewaschen, in Wasser eingetragen und mit Salzsäure versetzt. Neben öligen Produkten setzten sich sogleich weiße feste Krystalle ab, die abfiltriert werden. Sie zeigen nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Methanol den Schmelzpunkt 165—167°; die Substanz erweist sich durch Mischprobe als identisch mit dem bei der Hydrierung mit Aluminiumamalgam aus Benzalmalonester erhaltenen hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-cyclobutan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-methylester.

Die abgesaugte Äther–Toluollösung enthält im wesentlichen unveränderten Benzalmalonsäureester.

5. Darstellung des Desyliden-cyanessigesters und der freien Säure

Kondensation von Benzil mit Cyanessigester

13 g Benzil wurden mit 14 g (2 Mol) frisch destilliertem Cyanessigsäureester vermischt und durch Erwärmen auf etwa 50° in Lösung gebracht. Sodann wurden einige Gramm (0,5 bis 5) Piperidin oder Diäthylamin hinzugegeben und die bräunliche und dickflüssige Masse 24 Stunden bei 70° stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist das Reaktionsgemisch meist bereits krystallin erstarrt und völlig fest, der Krystallkuchen ist erst bei 100° wieder in Lösung zu bringen, wobei man in dem dunkelbraunrot gewordenen Reaktionsgemisch deutlich Wassertropfen feststellen kann. Man rührt den Brei nun zweckmäßig mit Äther an, saugt auf der Nutsche ab und wäscht die nur noch wenig gefärbten Krystalle mit Alkohol nach. Danach krystallisiert man aus heißem Alkohol um. Auf

diese Weise erhält man als Hauptprodukt der Reaktion etwa 10 g Desyliden-cyanessigester

$$C_6H_5 . C(CO . C_6H_5) = C(CN)(COOC_2H_5)$$

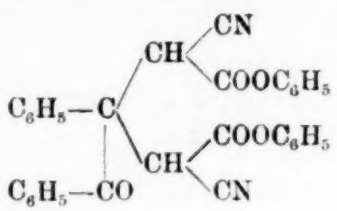
vom Schmp. 141°. Aus dem Filtrat läßt sich noch eine weitere Menge des Esters gewinnen.

Der Ester ist schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol; er wird durch Kochen mit Salzsäure, mit Eisessig und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht verändert. Kaliumpermanganat wird reduziert; der Ester läßt sich unter Bildung von Benzil oxydieren.

0,253 g, 11,759, 8,995 mg gaben 10,4, 0,46, 0,408 ccm N bei 22°, 18°, 14° und 755,5, 757,6, 746,2 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3N$:	Gefunden:		
N 4,6	4,7	4,6	5,1 %

Die Ausbeuten bei der Kondensation steigen anfänglich mit der Menge des angewandten Amins, dagegen erhält man aber bei Anwendung von 5 g Amin in obigem Falle mehr Nebenprodukte, besonders eine bei 172° schmelzende Verbindung, der möglicherweise die Formel



zukommt.

0,2174, 0,1950 g, 11,652, 11,881 mg gaben 12,8, 11,1, 0,678, 0,661 ccm N bei 14,5°, 15,5°, 20°, 19° und 757, 757, 748, 751,3 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_5N_2$:	Gefunden:			
N 6,7	6,85	6,6	6,5	6,3 %

Beim Befeuchten mit Basen färben sich die Krystalle intensiv gelb. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Verwendet man zur Kondensation nur 1 Mol Cyanessigester auf 1 Mol Benzil, so erhält man gleichfalls, wenn auch mit schlechteren Ausbeuten, den bei 141° schmelzenden Ester (vgl. oben).

Mit Cyanessigsäure-methylester läßt sich dieselbe Kondensation unter gleichen Bedingungen durchführen, wie mit

dem Äthylester. Man erhält als Hauptprodukt den bei 125° schmelzenden Methylester (aus Methanol),

0,2777, 0,2642 g gaben 0,7524, 0,7151 g CO_2 u. 0,1100, 0,1041 g H_2O.
13,316, 10,272 mg „ 0,568, 0,432 ccm N bei 18°, 15° u. 752,6 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3N$:		Gefunden:	
C	74,2	73,9	73,8 %
H	4,5	4,4	4,4 „
N	4,8	4,9	— „

Kondensation von Benzil mit Brom-cyanessigester mittels Zink

8 g Benzil und 20 g Brom-cyanessigester werden in 35 ccm Benzol gelöst und 7,3 g Zink (mit 0,7 g Kupfer aktiviert) hinzugegeben. Nach kurzem Kochen am Rückflußkühler färbt sich die Lösung dunkel; zähflüssige schleimige Massen scheiden sich aus; nach dreitägigem Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt nach Zusatz von Äther zersetzt. Ein Teil des Zink war unumgesetzt geblieben. Man trocknet die abgehobene Äther-Benzollösung, kocht zur Entfärbung mit Tierkohle, destilliert das Lösungsmittel ab und bringt den Rückstand durch Aufnehmen in heißem Alkohol zur Krystallisation. Man erhält den oben beschriebenen Desyliden-cyanessigester vom Schmelzpunkt 141° (Mischprobe).

Verseifung des Desyliden-cyanessigesters

Aus dem Methyl- und Äthylester erhält man durch alkalische Verseifung die zugehörige Nitrilsäure:

Man löst den Ester durch gelindes, kurzes Erwärmen in alkoholischem Kali, verdünnt danach sogleich mit Wasser und säuert an. Die ausgefällte Säure nimmt man mit Äther auf und krystallisiert nach dessen Verdunstung am besten aus Benzol um, woraus die Säure mit Krystallbenzol krystallisiert; Schmp. 118°; die krystallbenzolfreie Säure zeigt den Schmp. 135°.

Aus dieser Säure läßt sich sowohl mit methylalkoholischer Salzsäure, wie auch mit Dimethylsulfat oder Diazomethan der oben beschriebene Methylester, und mit Alkohol und Salzsäure der Äthylester zurückgewinnen.

Oxydiert man die Säure mit Permanganat, so erhält man schon bei gelindem Erwärmen Benzil.

6. Darstellung des 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionesters und der Säure

Hydrierung des Desyliden-cyanessigesters

Die Absättigung der Doppelbindung durch Wasserstoff geschieht am besten katalytisch am Edelmetallkontakt:

Man löst den Ester in heißem Alkohol, setzt auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium hinzu und hydriert in der Schüttelente. Wegen der geringen Löslichkeit des ungesättigten Esters in Alkohol muß das Auskrystallisieren desselben durch Erwärmen vermieden werden. Die Aufnahme des Wasserstoffs ist eine gleichmäßige; sie hört nach Verbrauch eines Mols Wasserstoff auf. Da der gesättigte Ester viel leichter in Alkohol löslich ist als der ungesättigte, muß man den größten Teil des Alkohols erst verjagen, damit der hydrierte Ester auskrystallisiert. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus heißem Ligroin um. Schmelzpunkt des 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure-methylesters 118°, des Äthylesters 83° aus Benzol–Petroläther.

Methylester: 13,316 mg gaben 0,557 ccm N bei 18° und 752,6 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
N 4,8	4,9 %

Da die Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials hinderlich ist, hydriert man bei größeren Mengen zweckmäßig die Säure als Natriumsalz in wäßriger Lösung.

Hydrierung der Desyliden-cyanessigsäure

Man versetzt die vollständig neutrale Lösung des Natriumsalzes der Säure in Wasser mit Palladium–Bariumsulfat-Katalysator und hydriert in der Schüttelente bei Zimmertemperatur. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt durchaus gleichmäßig und hört nach dem Verbrauch von einem Mol Wasserstoff auf. Da das Natriumsalz der gesättigten Säure ganz außergewöhnlich schwer löslich ist in Wasser, so ist bei Verwendung nicht sehr stark verdünnter Lösungen ein Teil des Salzes bei Beendigung des Versuchs bereits auskrystalli-

siert. Man saugt die Krystalle ab, löst sie in viel Wasser und fällt die Säure mit Salzsäure. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie unter Zersetzung und Rotbraunfärbung bei 190°.

Aus dieser Säure läßt sich durch Kochen mit Alkohol–Salzsäure der oben beschriebene Äthylester (Schmp. 82° aus Ligroin) und durch Behandeln mit Dimethylsulfat der erwähnte Methylester gewinnen. Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in Sodalösung erhält man Benzoesäure.

Die katalytische Hydrierung der Desyliden-cyanessigsäure ist bisher die einzige Art, auf welche die 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure erhalten werden konnte, da eine Verseifung der zugehörigen Ester bisher nicht gelang.

9,546 mg gaben 0,458 ccm N bei 20,5° und 752,6 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
N 5,0	5,4 %

Umsetzung des Natrium-cyanessigesters mit Bromdesoxybenzoin

0,67 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst, 3,3 g Cyanessigester hinzugefügt und die klar bleibende Lösung mit einer absoluten alkoholischen Lösung von 8 g Bromdesoxybenzoin versetzt; bei Zugabe des ersten Tropfens tritt augenblicklich Gelbfärbung auf. Auch nach 24stündigem Stehen hat sich die Reaktionslösung nur schwach (von ausgeschiedenem NaBr?) getrübt. Man gießt das Gemisch in reichlich Wasser, äthert aus, trocknet die ätheralkoholische Lösung mit Natriumsulfat und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Es krystallisiert dabei ein bei 182° schmelzender Körper aus, der mit dem oben beschriebenen, durch Hydrierung des Desyliden-cyanessigesters erhältlichen 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionester identisch ist (Mischprobe).

Bei der Darstellung der Ester, wie auch der Säure ist peinlich jede Spur von Alkali oder organischen Basen fernzuhalten. Die Substanzen färben sich bei Berührung hiermit sowohl in Lösung, wie auch in festem Zustand intensiv orange oder gelb und erleiden eine chemische Veränderung.

Löst man beispielsweise den Äthylester in Diäthylamin oder Piperidin auf, so krystallisiert aus der orangefarbenen Lösung nach längerem Stehen ein bei 150° schmelzender, schwer farblos zu erhaltender Körper aus, der dieselbe elementare Zusammensetzung hat, wie das Ausgangsmaterial. Der Methylester zeigt gleiches Verhalten und liefert eine bei 152° schmelzende, mit dem aus dem Äthylester erhältlichen Körper aber nicht identische Substanz. Dieser Körper wurde einmal auch bei der oben mitgeteilten Umsetzung zwischen Brom-desoxybenzoin und Cyanessigsäure-methylester unmittelbar erhalten, wohl infolge eines spurenweisen Überschusses von Alkali.

Die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers steht noch aus.

7. Darstellung des Dibenzoyläthan-tetracarbonsäureesters

6,8 g Kalium werden unter (etwa 30 ccm) Toluol möglichst fein zerstäubt und mit 27,65 g mehrmals im Hochvakuum destilliertem Äthan-tetracarbonsäureester, in 80 ccm heißem Toluol gelöst, zur Umsetzung gebracht; nach $^1/_2$- bis spätestens 2stündigem Kochen am Rückflußkühler ist alles Kalium in die braune gallertige Dikaliumverbindung des Esters übergeführt. Man gibt nun 20,16 ccm = 24,44 g Benzoylchlorid auf einmal hinzu, verschließt den Kolben und schüttelt einige Stunden bei Zimmertemperatur. Nach 24stündigem Stehen wurde darauf — der Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet nicht vollständig — das Reaktionsgemisch mit Äther und Wasser versetzt, die abgehobene Ätherlösung getrocknet und Äther, sowie das Toluol im Vakuum abdestilliert. Aus dem dicken gelben Öl, das zurückbleibt, krystallisiert langsam, allerdings nur in einer Menge von 10 g, der Dibenzoyl-äthan-tetracarbonsäureester aus; er wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 91°.

Beim Kochen mit Alkali oder mit starker wäßriger Salzsäure werden die Benzoylgruppen vollständig abgesprengt. Die nach dem Kochen mit ziemlich konzentrierter wäßriger Salzsäure erhaltene Benzoesäure wurde zur Wägung gebracht und so festgestellt, daß fast genau 2 Mol Benzoesäure für je 1 Mol des Dibenzoyläthan-tetracarbonsäureesters erhalten werden,

wodurch der Eintritt zweier Benzoylreste in die Molekel sichergestellt ist.

0,2809, 0,3366 g gelöst in 16,41, 13,48 g Benzol. Δ 0,180, 0,256.

Berechnet für $C_{28}H_{30}O_{10}$:		Gefunden:	
Mol.-Gew.	526	485	497

0,1906, 0,2550 g gaben 0,4486, 0,5966 g CO_2 u. 0,0992, 0,1348 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{30}O_{10}$:		Gefunden:	
C	63,9	64,2	63,8 %
H	5,7	5,8	5,9 „

Versuche, den Ester zum Diol zu reduzieren, scheiterten an der leichten Abspaltbarkeit der Benzoylgruppen. Während Hydrierversuche am Palladium- und Platinkontakt ergebnislos verliefen, fand man beim Reduzieren mit Natrium- oder Aluminiumamalgam stets Benzaldehyd im Reaktionsgemisch; häufig ist es schon nach kurzer Zeit durch den Geruch feststellbar. Selbst beim Belichten der alkoholischen Lösung des Esters im Rohr während dreier Monate im Sommersonnenlicht tritt Benzaldehyd auf.

8. Versuche einer Synthese des 1,2-Diphenyl-cyclobutan (?)

Man löst 1 Mol 1,4-Diphenyl-1,4-dioxybutan in Toluol und gibt in die Lösung 2 Mol Phosphorbromid. Die Lösung färbt sich sofort rot; bei gelindem Erwärmen mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Wasserbad löst sich das Phosphorbromid auf; gleichzeitig beobachtet man in beträchtlicher Menge das Entweichen von Bromwasserstoff. Man läßt einige Stunden stehen, bis diese Entbindung von Bromwasserstoff fast aufgehört hat, setzt Äther zu und schüttelt die Lösung mit Wasser und verdünnter Sodalösung gut durch. Nach dem Trocknen verjagt man das Lösungsmittel und krystallisiert das 1,4-Diphenyl-1,4-dibrombutan aus Benzol–Petroläther um. Schmelzpunkt 139°.

Der Versuch wurde mit den beiden isomeren Formen des 1,4-Diphenyl-1,4-dioxybutan ausgeführt. Dabei zeigt sich, daß aus beiden Isomeren nur ein einziges Dibromid entsteht.

Das Brom ist in dieser Verbindung leicht austauschbar gegen Jod; erwärmt man das Dibromid mit einer acetonischen Lösung von Jodkalium, so fällt bald Bromkalium aus. Die Dijodverbindung ist aber nicht lichtbeständig; eine Probe färbte

sich bei längerem Liegen auf einem Tonteller im Licht bräunlich. Der Schmelzpunkt des Dijod-(1,4)-diphenylbutans fällt fast mit dem der Dibromverbindung zusammen (Schmp. 140°).

Zur Darstellung des 1,2-Diphenyl-cyclobutan aus dem Dihalogenid wurde einmal das Dibromid allein mit Zinkstaub in acetonischer Lösung behandelt, das andere Mal dagegen der Lösung noch Jodkalium hinzugesetzt. Nach einigem Kochen filtriert man vom Ungelösten ab und verjagt das Lösungsmittel. Man erhält so ein kaum bewegliches, hellgelb gefärbtes Öl, das halogenfrei und gesättigt ist. Bisher konnte es nicht in festem Zustand erhalten werden.

Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 119 und 120

Autorenregister

Airoldi, Dr. s. M. Henze **119**, 172.
Arnold, Herbert s. G. Heller **120**, 49, 57.
Awramoff, A. s. E. Deussen **120**, 119.

Bachér, F., Studien zur Truxin- und Truxillsäuresynthese **120**, 301.
Beaucourt, Karl u. Eckhard Hämmerle, Präparatives zur Nitrierung des Phenols **120**, 185.
Bertho, Alfred, Die Reaktionen der starren Azide **120**, 89.
Bertho, Alfred u. Fritz Hölder, Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. I. Über die Vorgänge bei der Verkochung von Arylaziden in Natriumalkoholatlösungen primärer Alkohole **119**, 173. II. Abbau der 1-p-Xylyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dicarbonsäure nach Curtius 189.
Bienert, B. s. A. Heiduschka u. —
Brand, K. u. A. Modersohn, Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen. (11. Mitt. über die Reduktion von Nitro- u. Polynitroverbb.) **120**, 160.
Brand, K. u. Heinrich Pabst, Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe (gleichzeitig 12. Mitt. über Thiophenole) **120**, 199.
Bredt, J. u. P. Pinten, Über die Oxydationsprodukte von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilanreihe mit Chromsäure, IV. Mitt. I. Darstellung von p-Oxo-camphenilon, p-Oxofenchon, p-Oxocampher, (d + l) p-Oxobornylacetat u. p-Oxobornylchlorid; II. Einwirkung von Brom auf jene Ketone und Zersetzung der Bromierungsprodukte durch Alkali **119**, 81.
Busch, G. s. A. Kötz u. —.
Busch, M. u. Wilh. Foerst, Über Phenacylhydrazin **119**, 287.

Chemnitius, F., Zur Technik der Glanzgoldfabrikation **119**, 215; Über eine Methode zur technischen Gewinnung des Scopolamins **120**, 221.

Darmstaedter, Ernst, Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers) **120**, 74.
Deussen, Ernst, Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 4. Abhdl, bzw. 9. über den gleichen Gegenstand. I. Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles **120**, 119.

Elbs, K. u. O. H. Schaaf, Zur Kenntnis der Azopikrinsäure **120**, 1.
Englund, Bertil, Über einige Verbindungen von α-Glykolen mit Arsensäure u. Arsonessigsäure **120**, 179.

Foerst, W. s. M. Busch u. —.
Fuchs, Karl, Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl **119**, 209.

Germar, H. s. J. Bredt und P. Pinten **119**, 89.
Gottfried, Siegfried s. G. Heller **120**, 49, 55.
de Greiff, H. s. J. Bredt u. P. Pinten **119**, 89.

Hämmerle, E. s. K. Beaucourt u. —.
Hanssen, R. s. J. Meisenheimer, — u. A. Wächterowitz.
Heiduschka, A. u. B. Bienert, Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes. II. **119**, 199.
Heiduschka, A. u. H. Schuster, Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride **120**, 145.
Hein, Fr. u. W. Retter, Über die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei Gemischen fester Substanzen **119**, 368.
Heller, Gustav, Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate **120**, 49; Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylcyaniden 193.
Heller, Gustav u. Ludwig Hessel, Über 4-Chlor-2-aminobenzoesäure **120**, 64.
Henze, M., Über die Kondensation der α-Cyanzimtsäure durch Cyankalium **119**, 157.
Herrmann, Helmut s. G. Heller **120**, 49, 59, 193, 194, 195, 197.
Hessel, L. s. G. Heller u. —.
Hölder, F. s. A. Bertho u. —.

Jacobi, K. R. s. K. H. Slotta u. —.
John, Hanns, Chinolinderivate. VIII. Verbindungen des 2-Phenyl-4-oxychinolins **119**, 43. Chinolinderivate. IX. 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin und 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure 49; Chinolinderivate. X. 4-(2-Phenyl-chinolyl)-amino-benzoesäuren 56.

Kalckbrenner, E. s. P. Pfeiffer, —, W. Kunze u. K. Levin.
Kleinfeller, Hans, Über zweiwertige Triazene **119**, 61.
Köhler, Willi s. G. Heller **120**, 49, 54.
Kötz, A. u. G. Busch, Über die Bildung von p-Menthon-3 und p-Menthol-3 aus Δ^3-p-Menthen **119**, 1.
Korolew, A. J. s. B. N. Rutowski u. —.
Krauss, F. u. G. Schrader, Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle. III. Über die Cyanverbindungen des Osmiums **119**, 279. IV. Cyan-oxo-Salze des Osmiums **120**, 36.
Krollpfeiffer, F. u. H. Seebaum, Über die Gasbenzine der Schwelanlage der Gelsenkirchener Bergwerks-A. G. **119**, 131.
Kunze, W. s. P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, — und K. Levin.

Langenbeck, W., Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Imidazole **119**, 77.
Levin, K. s. P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner u. —.
Lewin, L. N., Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd, II. Mitteilung **119**, 211.
Lieser, Th. s. J. Bredt u. P. Pinten **119**, 89.
Lohaus, Hermann, Zur Synthese der Isomeren der Piperinsäure **119**, 235.

Mauthner, F., Über die Aufspaltung des Dioxymethylenringes **119**, 74; die Synthese eines neuen Gallusaldehyds 306; über den Verlauf der Friedel- u. Craftsschen Ketonsynthese bei den Dialkylresorcinen 311.
Meisenheimer, Jacob, Rudolf Hanssen u. Alfred Wächterowitz, Über die Konfiguration

o-substituierter Benzophenonoxime. I. Über einige Oxy- u. Alkoxy-dimethyl-benzophenone u. ihre Oxime (bearb. v. R. Hanssen) **119**, 315. II. Über asymmetrische o,o'-substituierte Benzophenone u. ihre Oxime (bearb. von A. Wächterowitz) 343.
Merkle, M. s. R. Stollé **119**. 275.
Mikšić, Josip, Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin **119**, 218.
Mikšić, Josip u. Zvonimir Pinterović, Neue Darstellungsmethode des Diphenyloxalesters u. der Dikresyloxalester **119**, 231.
Modersohn, A. s. K. Brand u. —.

Nastukoff, A. M. u. V. W. Scheljagin, Über sp-Dijoddiphenylmethan **119**, 303.
Nekrassow, Alexander, Über den Aggregatzustand des Nitrils der Phenylbromessigsäure **119**, 108.

Pabst, H. s. K. Brand u. —.
Petrenko-Kritschenko, P., Über das Gesetz der Periodizität **120**, 225.
Pfeiffer, P., E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin, Über Hydrochalkone und Hydrochalkole **119**, 109.
Pinten, P. s. J. Bredt u. —.
Pinterović, Z. s. J. Mikšić u. —.

Retter, W. s. Fr. Hein u. —.
Rheinboldt, Heinrich u. Kurt Schneider, Molekülverbindungen organischer Jodide mit Schwefel **120**, 238.
Rutowski, B. N. u. A. J. Korolew, Über die Kondensation des Heptanals mit aromatischen Aldehyden **119**, 272.
Rutowski, B. N. u. J. W. Winogradowa, Über das Verkommen von α-β-Pinen **120**, 41.

Schaaf, O. H. s. K. Elbs u. —.
Scheljagin, V. W. s. A. M. Nastukoff u. —.
Schneider, K. s. H. Rheinboldt u. —.
Schrader, G. s. F. Krauss u. —.
Schuster, H. s. A. Heiduschka u. —.
Seebaum, H. s. F. Krollpfeiffer u. —.
Slotta, K. H. u. K. R. Jacobi, Über organische Quecksilberbasen u. ihre Salze **120**, 249.
Spielmeyer, Gerhard s. Gustav Heller **120**, 193, 195, 196.
Stengel, Wilh. s. M. Busch u. W. Foerst **119**, 292.
Stollé, R., Über die Curtiussche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen u. dimolekularen Carbonylhydrazinen (Fortsetzung) **119**, 275.

Traubenberg, J. u. E. Wasserman, Chlorierung des Naphthalins in Benzollösung **120**, 177.
Tschitschibabin, A. E., Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure **120**, 214.

Wächterowitz, A. s. J. Meisenheimer, R. Hanssen u. —.
Wasserman, E. s. J. Traubenberg u. —.
Winogradowa, J. W. s. B. N. Rutowski u. —.
Wünsche, E. s. Hanns John.

Sachregister

Acetobenzylcyanid, Anil (G. Heller) **120**, 196.
Acetobrenzcatechin (F. Mauthner) **119**, 75.
Acetylformylhydrazid (G. Heller) **120**, 60.
Äther (Diäthyläther), Geschichte des ~ (E. Darmstaedter) **120**, 74.
3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 333.
3-Äthoxy-4,6-dimethyl benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 332.
α (β)-3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 332.
Äthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 274.
Äthyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 294.
Äthyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120** 298.
n-Älkyl-quecksilber-hydroxyde, Verh. gegen schwache Säuren (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 267.
n-Alkyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.
2-Amino-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 206.
α-n-Amyl-β-phenyl-acrolein (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) **119**, 273.
n-Amyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 295.
n-Amyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 286.
n-Amyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.
Amyrol (E. Deussen) **120**, 123.
Azide, starre, Reaktionen (A. Bertho) **120**, 89.
m-Azoanisol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 8.
m-Azophenetol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 10.
Azopikraminsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 15.
Azopikrinsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 1, 7, 13.

Benzal-naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalekbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 128.
1-(o-Benzanilido) 2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 57.
N-Benzoyl-3-acetoxy-4,6-dimethyl-anilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 335.
Benzoyl-o-aminobenzoesäure-p-(chlorbenzoyl)-hydrazid (G. Heller) **120**, 56.
N-Benzoyl-3-methoxy-4,6-dimethyl-anilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 330, 337.
2-Benzoyl 2-phenyl-1-cyan-propionsäure (F. Bachér) **120**, 335.
2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyan-propionsäure-methylester (F. Bachér) **120**, 334.
4-(Benzyliden-2-heptyliden)-2-phenyl-oxazolon-5 (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) **119**, 274.
Benzylsulfon (L. N. Leyin) **119**, 214.
Benzylsulfoxyd (L. N. Levin) **119**, 213.
Bernsteinsäurederivate (G. Heller) **120**, 193.
Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol (H. Kleinfeller) **119**, 61, 65.
Bis-(4-bromphenyltriazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) **119**, 70.
Bis-(phenyltriazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) **119**, 66.
Bis-(phenyltriazeno-1,3)-benzol (H. Kleinfeller) **119**, 61, 66.
o-Brombenzal-7-methoxychromanon (P. Pfeiffer, E. Kalekbren-

ner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 127.
2-Brom-4 chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 206.
Brom-chlor-oxy-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. Wächterowitz) **119**, 354.
2-Brom-2′,4′-dichlorbenzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 350.
2-Brom-1,4-dimethyl-imidazol (W. Langenbeck) **119**, 78.
2-Brom-iso-pilocarpin chlorhydrat (W. Langenbeck) **119**, 79.
2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 362.
2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 363.
2-Brom-5-nitro-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 355.
2-Brom-5-nitro-2′-oxy-5′-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 357.
Bromoform u. Schwefel (H. Rheinholdt u. K. Schneider) **120**, 245.
2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 358.
2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 361.
p-Bromphenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 296.
(Bromphenyl)-chlorindoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 355.
2-Brom-pilocarpin (W. Langenbeck) **119**, 79.
2-Brom-4′-methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 124.
2-Brom-4′-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 123.
Brom-oxo-bornylchlorid (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 107.
Brom-oxo-fencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 99.
n-Butyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 294.
n-Butyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 285.
n-Butyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.

Cadalinpikrat (E. Deussen) **120**, 125.
d-Cadinen (E. Deussen) **120**, 121.
l-Cadinendihydrochlorid (E. Deussen) **120**, 126, 128.
α-Caprylo-β-myristo-α′-laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 156.
α-Caprylo-β-myristo-α′-olein (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 156.
α-Caprylo-β-oleo-α′-myristin (A. Heiduschka u. A. Schuster) **120**, 157.
1-(o-Carboxyphenyl)-2-(p-chlor-phenyl)-5-phenyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 57.
1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 57.
1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-phenyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 54.
1-(o-Carboxyphenyl)-2 phenyl-5-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 56.
1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 55; Dinitrat 58.
α-Caryophyllen (E. Deussen) **120**, 133.
Caryophyllenreihe, Nomenklatur (E. Deussen) **120**, 133.
n-Cetyl-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 280.
n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 287.
n-Cetyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 281.
Chinazolone, Umw. in Triazolderivate (G. Heller) **120**, 49.
4-Chlor-2-acetanthranil (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 71.
4-Chlor-2-acetanthranilsäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 71.

4 - Chlor - 2 - aminobenzoesäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 64, 67.
4 - Chlor - 2 - aminobenzoesäureäthylester (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 68.
4 - Chlor-2-aminobenzoesäure-diacetylhydrazid (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 68.
4-Chlor- 2 - aminobenzoesäurehydrazid) G. Heller u. L. Hessel) **120**, 68.
p - Chlorbenzal-p-bromphenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 299.
o-Chlorbenzal-7-methoxychromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 127.
o-Chlorbenzal-1-phenyl-2-semicarbazid (R. Stollé) **119**, 277.
4-Chlor-2-benzoylaminobenzoesäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 70.
(p - Chlorbenzoyl) - o - aminobenzoesäurebenzoylhydrazid (G. Heller) **120**, 57.
(p-Chlorbenzoyl)-aminobenzoesäure, (p - chlorbenzoyl) - hydrazid (G. Heller) **120**, 57.
(p - Chlorbenzoyl) - o - aminobenzoesäurehydrazid (G. Heller) **120**, 56.
4-Chlor - 2,1 - benzoylänthranil (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 69.
2 - Chlorchalkon (P- Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 119.
2-Chlorhydrochalkol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 119, 120.
2-Chlorhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 119.
Chlormenthen (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 38.
Chlormenthol (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 21.
2 - Chlor - 4′ - methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 122.
2-Chlor-4′-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 122.
7-Chlor-2-methyl- 3 -amino-4-chinazolon (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 72.
7-Chlor-2-phenyl-3 - amino-4-chinazolon (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 71.
α-Chlor-α-phenyl-γ-(o-chlorphenyl)-propan (P. Pfeiffer, E Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 122.
4 - Chlorphenyl - 2 - glycin-1-carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 73.
4-Chlorphenyl-2-glycinnitril - 1 - carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 72.
6-Chlor-3-phenyl-3 - hydrazino - 2,4-dihydrobenzoxazon (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 70.
α, β - trans - γ, δ - cis-Cinnamylidenessigsäure (H. Lohaus) **119**, 269.
cis - cis - Cinnamylidenessigsäure (?) (H. Lohaus) **119**, 261.
cis - Cinnamylidenmalonsäure (H. Lohaus) **119**, 262, 264.
Curtiussche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden (R. Stollé) **119**, 275.
2-Cyan-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 207.
α-Cyanzimtsäure, Kond. (M. Henze) **119**, 157.
Cyclopentadien (F. Krollpfeiffer u. H. Seebaum) **119**, 153.

Desyliden-cyanessigester (F. Bachér) **120**, 332.
Desyliden-methylester (F. Bachér) **120**, 333.
Diacetdiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) **120**, 194.
Diacetoresorcin, Monomethyläther (F. Mauthner) **119**, 312, 313; Dimethyläther 312, 313.
Diacetylbenzhydrazid (G. Heller) **120**, 59.
Diacetyl - phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 294.
m-Diäthoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 10.
Diaminotetranitrodioxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 15.
Dibenzhydrazid (G. Heller) **120**, 60.
Dibenzoyl - äthan - tetracarbonsäureester (F Bachér) **120**, 336.
Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrid (G. Heller) **120**, 198.
Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) **120**, 197.

Dibrom-diphenyl-oxodihydropyrazin (M. Busch und W. Foerst) **119**, 297.
3,5-Dicarbomethoxy-4-monomethylgallusaldehyd (F. Mauthner) **119**, 309.
3,5-Dicarbomethoxy-4-monomethylgallussäure (F. Mauthner) **119**, 307.
Dichloracetylbenzhydrazidchlorid (G. Heller) **120**, 63.
β,β'-Dichloräthylsulfon (L. N. Lewin) **119**, 214.
β,β'-Dichloräthylsulfoxyd (L. N. Lewin) **119**, 213.
Di-(4-chlor-2-aminobenzoesäure)-hydrazid (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 69.
p-Dichlorbenzalazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 302.
Dichlor-(bisbenzazimid) (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 69.
2,2-Dichlorindigo (G. Heller und L. Hessel) **120**, 73.
3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 354.
Dihydro-anisal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 126.
Diglykol-arsensäure (B. Englund) **120**, 179.
Diglykol-arson-essigsäure (B. Englund) **120**, 181.
Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalkbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 125.
Dihydro-piperonal-2-aceto-1-naphthol (P, Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 126.
γ,δ-Dihydropiperonylenmalonsäure (H. Lohaus) **119**, 265.
Dijod-acetylen und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 245.
Dijodäthan u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 243.
Dijodäthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 243.
p-Dijodbenzol und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 247.
sp-Dijodbenzophenon (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) **119**, 304.
sp-Dijodbenzophenonoxim (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) **119**, 305.
sp-Dijoddiphenylmethan (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) **119**, 303.
Dikresyloxalester, neue Darst. (J. Mikšić u. Z. Pinterović) **119**, 231.
m-Dimethoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 8.
2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 211.
2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 211.
3,4-Dimethoxy-hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 116.
1,3-Dimethyl-4-oxy-6-aminobenzol (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 338.
2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol (K. Brand u. A. Modersohn) **120**, 174.
Dinitrohydroxylaminphloroglucin K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 26.
Dioxymethylenring, Aufspaltung (F. Mauthner) **119**, 74.
3,5-Dioxy-4-monomethylbenzaldehyd (F. Mauthner) **119**, 309.
2,2'-Dioxy-5-nitro-5'-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 357.
Diphenylbernsteinsäurenitril (G. Heller) **120**, 196.
2,3-Diphenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-1,3,4-triazin-tetrahydrid (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 300.
2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (F. Bachér) **120**, 328.
β,δ-Diphenyl-γ-carboxy-adipinsäure (M. Henze) **119**, 165; isomere ~ 167.
Di-(2-phenyl-4-chinolyl)-disulfid (H. John) **119**, 50.
(Di-2-phenyl-4-chinolyl)-sulfid (H. John) **119**, 55.
1,2-Diphenyl-cyclobutan (?) (F. Bachér) **120**, 337.

2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) **119**, 168.
Diphenyljodinium-trijodid u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 247.
1,5-Di-phenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (W. Heller) **120**, 60.
Diphenyloxalester, neue Darst. (J. Mitšić u. Z. Pinterović) **119**, 231.
2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan (M. Henze) **119**, 163.
β,δ-Diphenyl-α,γ,δ-tricyan-valeriansäure (M. Henze) **119**, 161.
Dipinakon-arsensäure (B. Englund) **120**, 183.
Dipinakon-arson-essigsäure (B. Englund) **120**, 183.
α,α'-Distearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 149.

Fural-naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 129.
Fettsäureglyceride (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 145.

Heptanal (B. N. Rutowski und A. J. Korolew) **119**, 272.
n-Heptyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 295.
n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 286.
n-Heptyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.
Hexajodbenzol und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 247.
2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diäthoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 14.
2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-5,5'-dimethoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 11.
n-Hexyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 295.
n-Hexyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 286.
n-Hexyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.
Humulen (E. Deussen) **120**, 133.
Hydrochalkole (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 109, 113, 115.
Hydrochalkone (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 109, 113.

Imidazole, tertiäre u. Bromcyan (W. Langenbeck) **119**, 77.
Isoazopikraminsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 15.
Isopiperinsäure (H. Lohaus) **119**, 254.
Isochavicinsäure (H. Lohaus) **119**, 269 (?)

Jodide, org. mit Schwefel, Molekülverbb. (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 238.
Jodoform u. Antimontribromid (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 248.
Jodoform u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 240.

Kakaorot (A. Heiduschka u. B. Bienert) **119**, 199.
Konfiguration o-substituierter Benzophenonoxime (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 315.
3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) **119**, 167.

Leitfähigkeit d. n-Alkyl-quecksilberhydroxyde (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi **120**, 263, 290ff.
α-Lauro-β-caprylo-α'-myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 155.

p-**M**enth(an)ol-4 (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 18.
Δ^3-p-Menthen (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 17, 37.
Menthenbisnitrosochlorid (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 18.
Menthenchlorhydrin (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 21.
Δ^3-p-Menthenoxyd (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 19, 37.
p-Menthol-3 (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 1; saur. Phthalester 27.
p-Menthon-3 (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 1, 37; 40.
2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 207.

2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 208.
2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 209.
2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 210.
3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 325.
3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 325.
4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 342.
α(β)-3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 327.
2-Methoxy-5-methylanilin, o-Brombenzoylderivat (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 365.
3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 366.
2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller) **120**, 63.
Methylendioxy-ω-bromstyrol (H. Lohaus) **119**, 243, 244.
3,4-Methylendioxy hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 117.
Methylen-3,4-dioxyphenyl-acetylen (H. Lohaus) **119**, 243, 245.
Methylendioxyphenylpropargylaldehyd (H. Lohaus) **119**, 247.
Methylendioxyphenylpropargylaldehyddiäthylacetal (H. Lohaus) **119**, 245.
Methylendioxyzimtaldehyd (H. Lohaus) **119**, 252.
Methylendioxyzimtsäure (H. Lohaus) **119**, 243, 244.
Methylendioxyzimtsäuredibromid (H. Lohaus) **119**, 243, 244.
Methylenjodid und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 242.
2-Methyl-7-nitro-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 356.
Methyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 294.
Methyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slottta u. K. R. Jacobi) **120**, 282.
Methyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.
2-Methyl-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 360.
Mono-brom-dioxo-camphan (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 104.
Mononitrodihydroxylaminphloroglucin (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 26.
α-Monostearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 148.
α-Myristo-β-lauro-α'-caprylin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 154.
α-Myristo-β-myristo-α'-palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 153.
α-Myristo-β-palmito-α'-myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 152.

α-Naphthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 289.
α-Naphthyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 288, 289.
m-Nitrobenzal-p-bromphenacyl-hydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 299.
o-(m)-Nitrobenzol phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 295
2-Nitro-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 205.
2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol (K. Brand u. A. Modersohn) **120**, 174.
2-Nitro-4-(6)-hydroxylaminotoluol (K. Brand u. A. Modersohn) **120**, 172, 176.
m-Nitro-phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 301.
m-Nitro-β-phenylhydroxylamin (K. Brand u. A. Modersohn) **120**, 171, 176.
Nopinon (B. N. Rutowski u. J. W. Winogradowa) **120**, 45.

α-Oleo-β-caprylo-α'-myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 158.

Osmium, Cyanverbb. (F. Krauss u. G. Schrader) **119**, 279; Cyano-oxo-Salze **120**, 36.
Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 36.
Oxalsäure, Frage nach Existenz einer zweiten ~ (A. E. Tschitschibabin) **120**, 214.
(d + l) Oxo-borneol (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 106.
(d + l) p-Oxo-bornylacetat (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 81, 104.
p-Oxo-bornylchlorid (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 81, 107.
Oxo-brom-bornyl-acetat (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 106.
Oxobromcamphenilon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 93.
Oxobromfenchon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 96.
Oxo-camphenilolensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 94.
p-Oxo-camphenilon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 81, 89.
p-Oxo-campher (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 81, 102.
(d + l) Oxo-campher (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 106.
Oxocampholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 104.
Oxofencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 97.
p-Oxo-fenchon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 81, 96.
o-Oxybenzal-p-bromphenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 298.
o-Oxybenzal-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 296.
3-Oxy-4, 6-dimethyl-benzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 336 bis 337.
3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 330. 333, 338.
3 (2)-Oxy-4,6 (3,5)-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 325, 326, 333, 338.
4-Oxy-2,5 dimethyl-benzophenon (J Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 342.
2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 338.
3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 334.

α-Palmito-β-lauro-α'-palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 151.
α-Palmito-β-palmito-α'-laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 152.
Pentanitrodioxyphenylphentriazol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 18.
Periodizität, Über d. Gesetz der ~ (P. Petrenko-Kritschenko) **120**, 225.
Phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 287, 290.
Phenol, Präparatives zur Nitrierung (K. Beaucourt u. E. Hämmerle) **120**, 185.
2-Phenyl-4-acetyloxy-chinolin (H. John) **119**, 43.
2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin (H. John) **119**, 44.
2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin (H. John) **119**, 47.
β-Phenyl-γ benzoylbuttersäure (M. Henze) **119**, 170.
2-Phenyl-benzoyloxy-chinolin (H. John) **119**, 44.
Phenylbromessigsäure, Nitril, Aggregatzustand (A. Nekrassow) **119**, 108.
3-Phenyl-5-bromphenyl-1-chlor-benzalamino-tetrahydro-1, 3, 4-triazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 301.
2-Phenyl-4-chinolyl-äthyl-sulfid (H. John) **119**, 57.
2-Phenyl-4-chinolyl-allyl-sulfid (H. John) **119**, 53.
4-(2-Phenyl-chinolyl)-(o) (m) (p)-amino-benzoesäure (H. John) **119**, 56, 58, 60.
4-(2-Phenyl-chinolyl)-m-(p)-amino-benzoesäureäthylester (H. John) **119**, 59, 60.
2-Phenyl-4-chinolyl-iso-amyl-sulfid (H. John) **119**, 52.
2-Phenyl-4-chinolyl-methyl-sulfid (H. John) **119**, 51.

2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure (H. John) **119**, 53.
Phenyl-1-o-chlorphenyl-3-oxy-5-triazol-1, 2, 4 (R. Stollé) **119**, 278.
2-Phenyl-3-diacetylamino-4-chinazolon (G. Heller) **120**, 54.
2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (?) (H. Kleinfeller) **119**, 70.
2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 340.
1-Phenyl-2,5-dimethyl-1,2,4-triazol (G. Heller) **120**, 62.
2-Phenyl-4-(o)-iso-propyl-m-methylphenoxy-chinolin (H. John) **119**, 48.
2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin (H. John) **119**, 45.
2-Phenyl-4-mercapto-chinolin (H. John) **119**, 49.
2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxychinolin (H. John) **119**, 47.
2-Phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (G. Heller) **120**, 62.
2-Phenyl-4-(p)-nitro-phenoxy-chinolin (H. John) **119**, 46.
2-Phenyl-4-oxychinolin (H. John) **119**, 45.
2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin (H. John) **119**, 45.
Phenylpropargylidenmalonsäure (H. Lohaus) **119**, 242.
Phenyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 288.
Phenyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **129**, 287.
Phenyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 288.
Phenylsulfon (L. N. Lewin) **119**, 214.
Phenylsulfoxyd (L. N. Lewin) **119**, 213.
1-Phenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) **120**, 62.
Piperin (H. Lohaus) **119**, 269, 270.
Piperinsäure, Isomere (H. Lohaus) **119**, 235.
Piperonal-naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 129.
Piperonylacetylen (H. Lohaus) **119**, 243.
Piperonylacrolein (H. Lohaus) **119**, 252.
Piperonylenmalonsäure (H. Lohaus) **119**, 253, 267, 268.
Piperonylpropan (H. Lohaus) **119**, 259.
Piperonylpropargylidenmalonsäure (H. Lohaus) **119**, 249.
Piperonylpropylalkohol (H. Lohaus) **119**, 259.
n-Propyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 294.
n-Propyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 284.
n-Propyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.
[o]-Protocatechusäure (F. Mauthner) **119**, 76.

β-Resemin (J. Mikšić) **119**, 220.
Resjankin (J. Mikšić) **119**, 224.
Resperin (J. Mikšić) **119**, 224, 228.

Scopolamin (F. Chemnitius) **120**, 221.

Tetrabromäthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 246.
Tetrajodäthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 241.
Trijodnitro-äthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) **120**, 244.
1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-1, 3, 4-triazol (G. Heller) **120**, 61.
1-o-Tolyl-2-phenyl-5-methyl-1, 3, 4-triazol (G. Heller) **120**, 61.
Triazene, zweiwertige (W. Kleinfeller) **119**, 61.
1, 2, 3-Triazole (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 173.
Triazolpikraminsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 17.
Triazolpikrinsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 18.
Trihydroxylamintrioxybenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 26.
3, 4, 4′-Trimethoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 118.
2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlortriphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 212.

2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 213.
Truxillsäuresynthese (F. Bachér) **120**, 301.
Truxinsäuresynthese (F. Bachér) **120**, 301, 328.

d-Weinsäure-arson-essigsäure (B. Englund) **120**, 183.

1-p-Xylyl-4-äthyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 186.
p-Xylylazid (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 183.
1-p-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 184.
1-p-Xylyl-4-phenyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 185.
1-p-Xylyl 4-i-propyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 184.
1-p-Xylyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 186.
1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbonazid-5-isocyanat (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 196.
1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 194.
1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 195.

Formelregister

C_1-Gruppe

CH_3ClHg Methyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 273.

CH_3BrHg Methyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 272.

CH_3JHg Methyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 273.

CH_4OHg Methyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 283.

— 1 IV —

CH_3O_3NHg Methyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 297.

C_2-Gruppe

C_2H_3NHg Methyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi **120**, 294.

C_2H_5ClHg Äthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 274.

C_2H_5BrHg Äthyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 274.

C_2H_5JHg Äthyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi **120**, 274.

C_2H_6OHg Äthyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 284.

— 2 IV —

$C_2H_5O_3NHg$ Äthyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 297.

$C_2H_6O_4SHg_2$ Methyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.

C_3-Gruppe

C_3H_5NHg Äthyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 294.

$C_3H_6O_2N_2$ Acetylformylhydrazid (G. Heller) **120**, 60.

$C_3H_6O_2Hg$ Methyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 295.

C_3H_7ClHg n-Propyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 275.

C_3H_7BrHg Propyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 275.

C_3H_7JHg n-Propyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 276.

C_3H_8OHg n-Propyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 285.

— 3 IV —

$C_3H_7O_3NHg$ n-Propyl-quecksilber-nitret (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 297.

C_4-Gruppe

C_4H_7NHg n-Propyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 294.

$C_4H_8O_2Hg$ Äthyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 296.

C_4H_9ClHg n-Butyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 276.

C_4H_9BrHg n-Butyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 276.

C_4H_9JHg n-Butyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 277.

$C_4H_{10}OHg$ n-Butyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 286.

— 4 IV —

$C_4H_9O_3NHg$ n-Butyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 297.

$C_4H_{10}O_4SHg_2$ Äthyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.

C_5-Gruppe

$C_5H_7N_2Br$ 2 Brom-1, 4-dimethylimidazol (W. Langenbeck) **119**, 78.

C_5H_9NHg n-Butyl-quecksilbercyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 294.

$C_5H_{10}O_2Hg$ n-Propyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 296.

$C_5H_{11}ClHg$ n-Amyl-quecksilberchlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 278.

$C_5H_{11}BrHg$ n-Amyl-quecksilberbromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 277.

$C_5H_{11}JHg$ n-Amyl-quecksilberjodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 278.

$C_5H_{12}OHg$ n-Amyl-quecksilberhydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 286.

— 5 IV —

$C_5H_{11}O_3NHg$ n-Amyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.

C_6-Gruppe

C_6H_5ClHg Phenyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 288.

C_6H_5BrHg Phenyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 287.

C_6H_5JHg Phenyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 288.

C_6H_6OHg Phenyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 288.

$C_6H_{11}NHg$ n-Amyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 295.

$C_6H_{13}O_2Hg$ n-Butyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 296.

$C_6H_{13}ClHg$ n-Hexyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 279.

$C_6H_{13}BrHg$ n-Hexyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 278.

$C_6H_{13}JHg$ n-Hexyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 279.

$C_6H_{14}OHg$ n-Hexyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 286.

— 6 IV —

$C_6H_{13}O_3NHg$ n-Hexyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.

$C_6H_{14}O_4SHg_2$ n-Propyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.

C_7-Gruppe

$C_7H_6O_4$ [o]-Protocatechusäure (F. Mauthner) **119**, 76.

— 7 III —

$C_7H_{13}NHg$ n-Hexyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 295.

$C_7H_{14}O_2Hg$ n-Amyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 296.

$C_7H_{15}ClHg$ n-Heptyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 280.

$C_7H_{15}BrHg$ n-Heptyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 279.

$C_7H_{15}JHg$ n-Heptyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 280.

$C_7H_{16}OHg$ n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 287.

— 7 IV —

C_7H_6OClBr 2-Brom-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 207.

$C_7H_8ON_3Cl$ 4-Chlor-2-aminobenzoesäurehydrazid (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 68.

$C_7H_{15}O_3NHg$ n-Heptyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 298.

C_8-Gruppe

$C_8H_6N_6$ Einw.-Produkt von m-Phenylendiazid auf Acetylen-bis-magnesiumbromid (H. Kleinfeller) **119**, 73.

$C_8H_7N_3$ 1-Phenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) **120**, 63.

$C_8H_8O_3$ Acetobrenzcatechin (F. Mauthner) **119**, 76.

$C_8H_8O_4$ 3,5-Dioxy-4-monomethyl-benzaldehyd (F. Mauthner) **119**, 309.

$C_8H_8N_4$ Verbindung vom Schmp. 107° (2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin?) (H. Kleinfeller) **119**, 70.
Verbindung vom Schmp. 172° (H. Kleinfeller) **119**, 70.

$C_8H_{16}O_2$ Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 36.

— 8 III —

$C_8H_7O_3Cl$ 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 206.

$C_8H_9O_3N_3$ m-Nitrophenacyl-hydrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 302.
$C_8H_{10}ON_2$ Phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 291.
$C_8H_{11}ON$ 1,3-Dimethyl-4-oxy-6-aminobenzol (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 338.
$C_8H_{15}NHg$ n-Heptyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 295.
$C_8H_{16}O_2Hg$ n-Hexyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 296.

— 8 IV —

C_8H_6ONCl 2-Cyan-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 207.
$C_8H_9ON_2Br$ p-Bromphenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 298.
$C_8H_{18}O_4SHg_2$ n-Butyl-quecksilbersulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.

C_9-Gruppe

$C_9H_9N_3$ 2-Phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (G. Heller) **120**, 62.
$C_9H_{10}O_3$ 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 330.
$C_9H_{12}O_2$ p-Oxocamphenilon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 91.
$C_9H_{12}O_3$ Oxocamphenilolensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 95.

— 9 III —

$C_9H_6N_2Cl_4$ Dichloracetylbenzhydrazidchlorid (G. Heller) **120**, 63.
$C_9H_9O_3Cl$ 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 209.
$C_9H_{18}O_2Hg$ n-Heptyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 296.

— 9 IV —

$C_9H_6O_2NCl$ 4-Chlor-2-acetanthranil (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 71.
$C_9H_7O_2N_2Cl$ 4-Chlorphenyl-2-glycin-nitril-1-carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 72.
$C_9H_8ON_3Cl$ 7-Chlor-2-methyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 72.
$C_9H_8O_2NCl$ 4-Chlor-2-acetanthranilsäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 71.
$C_9H_8O_4NCl$ 4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 73.
$C_9H_{10}O_2NCl$ 4-Chlor-2-aminobenzoesäureäthylester (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 68.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_6O_3$ Methylendioxyphenylpropargylaldehyd (H. Lohaus) **119**, 248.
$C_{10}H_{11}N_3$ 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1,2,4-triazol (G. Heller) **120**, 62.
$C_{10}H_{12}O_2$ Piperonylpropan (H. Lohaus) **119**, 259.
$C_{10}H_{12}O_3$ Piperonylpropylalkohol (H. Lohaus) **119**, 259.
$C_{10}H_{14}O_3$ Oxofencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 98.
Oxo-campholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 104.
$C_{10}H_{16}N_6$ Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol (H. Kleinfeller) **119**, 65.
$C_{10}H_{17}Cl$ Chlormenthen (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 23, 24; 39.
$C_{10}H_{18}O$ Menthenoxyd (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 37.

— 10 III —

$C_{10}H_7ClHg$ α-Naphthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 289.
$C_{10}H_7BrHg$ α-Naphthyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 289.

$C_{10}H_7JHg$ α-Naphthyl-quecksilberjodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 290.

$C_{10}H_8OHg$ α-Naphthyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 289.

$C_{10}H_9O_2N_3$ 1-(Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol, Oxydationsprodukt (G. Heller) **120**, 59.

$C_{10}H_{12}O_2Br_2$ p-Oxo-campher, Dibromid (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 103.

$C_{10}H_{13}O_2Br$ Oxobromfenchon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 97.
p-Oxocampher, Monobromid (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 103.

$C_{10}H_{13}O_3Br$ Brom-oxo-fencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 99.

$C_{10}H_{15}OCl$ p-Oxo-bornylchlorid (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 107.

$C_{10}H_{15}O_2N_3$ p-Oxo-camphenilon, Monosemicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 93.

$C_{10}H_{15}O_3N$ Oxo-fencholensäure, Oxim (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 98.

$C_{10}H_{15}O_3N_3$ Oxocampheniloläure, Semicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 95.

$C_{10}H_{17}ON_3$ Nopinon, Semicarbazon (B. N. Rutowski u. J. W. Winogradowa) **120**, 45.

$C_{10}H_{19}OCl$ Menthenchlorhydrin (Chlormenthol) (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 22.

— 10 IV —

$C_{10}H_{14}OClBr$ Brom-oxo-bornylchlorid (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 107.

$C_{10}H_{22}O_4SHg_2$ n-Amyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{10}O_2$ cis-cis-Cinnamyliden-essigsäure(?) (H. Lohaus) **119**, 260.

$C_{11}H_{12}O_4$ Diacetresorcin, Monomethyläther (F. Mauthner) **119**, 313.

$C_{11}H_{13}N_3$ 1 p-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 184.

— 11 III —

$C_{11}H_{12}O_3N_2$ Diacetylbenzhydrazid (G. Heller) **120**, 59.

$C_{11}H_{17}O_3N_3$ Oxo-fencholensäure, Semicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 99.
Oxo-campholensäure, Semicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 104.

— 11 IV —

$C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$ 4-Chlor-2-amino-benzoesäurediacetylhydrazid (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 69.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{10}O_4$ Isopiperinsäure (H. Lohaus) **119**, 256.

$C_{12}H_{12}O_9$ 3,5-Dicarbomethoxy-4-mono-methylgallussäure (F. Mauthner) **119**, 308.

$C_{12}H_{14}O_4$ Diacetresorcin, Dimethyläther (F. Mauthner) **119**, 313, 314.

$C_{12}H_{18}O_3$ p-Oxo-bornyl-acetat (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 105.

— 12 III —

$C_{12}H_4O_{12}N_8$ Pentanitro-dioxyphenyl-phentriazol, Triazolpikrinsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 18.

$C_{12}H_9O_2N_7$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbonazid-5-isocyanat (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 197.

$C_{12}H_9O_2N_9$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbondiazid-5-isocyanat(A.Bertho u. F. Hölder) **119**, 197.

$C_{12}H_{11}O_2N_5$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure, sekundäres Hydrazid (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 196.

$C_{12}H_{11}O_4N_3$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 195.

$C_{12}H_{11}O_8Cl$ 3,5-Dimethoxy-4-monomethylgallussäurechlorid (F. Mauthner) **119**, 308.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ Diacetyl-phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foersl) **119**, 294.

$C_{12}H_{15}O_2N_7$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid (A. Bertho u F. Hölder) **119**, 195.

$C_{12}H_{16}O_4N_2$ Diacetresorcin, Dimethyläther, Dioxim (F. Mauthner) **119**, 314.

$C_{12}H_{17}O_3Br$ Oxo-brom-bornyl-acetat (J. Bredt u. P. Pinten) **119**, 106.

$C_{12}H_{21}O_2Cl$ Chlormentholacetat (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 23, 24.

— 12 IV —

$C_{12}H_{26}O_4SHg_2$ n-Hexyl-quecksilbersulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_8O_6$ Piperonylpropargylidenmalonsäure (H. Lohaus) **119**, 250.

$C_{13}H_{10}O_6$? Säure (H. Lohaus) **119**, 267.

$C_{13}H_{10}J_2$ sp-Dijoddiphenylmethan (A. M. Nastukoff u. V. W Scheljagin) **119**, 304.

$C_{13}H_{12}O_6$ γ,δ-Dihydropiperonylenmalonsäure (H. Lohaus) **119**, 265.

$C_{13}H_{17}N_3$ 1-p-Xylyl-4-i-propyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 185.

— 13 III —

$C_{13}H_8OJ_2$ sp-Dijodbenzophenon (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) **119**, 305.

— 13 IV —

$C_{13}H_7ONCl_2$ 3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 354.

$C_{13}H_7OCl_2Br$ 2-Brom-2′,4′-dichlorbenzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 352.

$C_{13}H_8O_2ClBr$ Brom-chlor-oxy-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 354.

$C_{13}H_9ONJ_2$ sp-Dijodbenzophenonoxim (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) **119**, 305.

— 13 V —

$C_{13}H_7ONClBr$ (Bromphenyl)-chlorindoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 355.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{10}O_2$ 2-Methyl-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 360.

$C_{14}H_{10}O_4$ Oxalsäure, Diphenylester (J. Mikšić u. Z. Pinterović) **119**, 233.

$C_{14}H_{12}N_6$ Bis-(phenyl-triazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) **119**, 68.
Verbindung vom Schmp. 156° (H. Kleinfeller) **119**, 69.

$C_{14}H_{16}O_4$ Methylendioxyphenyl-propargylaldehyddiäthylacetal (H. Lohaus) **119**, 246.

— 14 III —

$C_{14}H_8O_{14}N_8$ 2,4,6,2′,4′,6′-Hexanitro-5,5′-dimethoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 12.

$C_{14}H_9O_4N$ 2-Methyl-7-nitro-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 357.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ Indoxazen- oder Xanthonderivat (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 358.

$C_{14}H_{10}N_6Br_2$ Bis-(4-bromphenyl-triazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) **119**, 71.

$C_{14}H_{11}O_2Br$ 2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 359.

$C_{14}H_{11}N_6Br_5$ Verb. $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ bromiert (H. Kleinfeller) **119**, 72.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Dibenzhydrazid (G. Heller) **120**, 60.

$C_{14}H_{13}O_5N_3$ 3,5-Dioxy-4-monomethyl-benzaldehyd, p-Nitrophenylhydrazin (F. Mauthner) **119**, 310.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ m-Dimethoxyazobenzol (m-Azoanisol) (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 8.

$C_{14}H_{15}O_4N_3$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 194.

$C_{14}H_{19}ON$ α-n-Amyl-β-phenyl-acrolein, Oxim (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) **119**, 273.

— 14 IV —

$C_{14}H_8O_2NCl$ 4-Chlor-2,1-benzoyl-anthranil (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 70.

$C_{14}H_{10}ON_3Cl$ Phenyl-1-o-chlorphenyl-3-oxy-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé) **119**, 278.

7-Chlor-2-phenyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 71.

$C_{14}H_{10}O_3NCl$ 4-Chlor-2-benzoylaminobenzoesäure (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 70.

$C_{14}H_{10}O_4NBr$ 2-Brom-5-nitro-2′-oxy-5′-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 356.

$C_{14}H_{11}ON_6Br_3$ Bis-(4-bromphenyl-triazeno-)acetylen, Bromierungsprodukte (H. Kleinfeller) **119**, 71.

Verbindung vom Schmp. 198° (A. Kleinfeller) **119**, 72.

Endbromierungsprodukt d. Verb. $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ vom Schmelzpunkt 198° (H. Kleinfeller) **119**, 73.

$C_{14}H_{11}O_4N_2Br$ 2-Brom-5-nitro-2′-oxy-5′-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 357.

$C_{14}H_{12}ON_2Cl$ o-Chlorbenzal-1-phenyl-2-semicarbazid (R. Stollé) **119**, 277.

$C_{14}H_{12}O_2NBr$ 2-Brom-2′-oxy-5′-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 361.

$C_{14}H_{12}O_2N_2Cl$ 6-Chlor-3-phenyl-3 hydrazino-2,4-dihydrobenz-oxazon (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 71.

$C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2$ Di-(4-chlor-2-amino-benzoesäure)-hydrazid (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 69.

$C_{14}H_{30}O_4SHg_2$ n-Heptyl-quecksilbersulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 299.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{18}$ Amyrol, Dehydrierungsprodukt (E. Deussen) **120**, 125.

$C_{15}H_{26}$ d-Cadinen, Hydrierungsprodukt (E. Deussen) **120**, 122.

$C_{15}H_{13}N_3$ 1,5-Di-phenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (G. Heller) **120**, 60.

$C_{15}H_{14}O_2$ 3(4)-Oxy-4,6(2,5)-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 326.

$C_{15}H_{14}Cl_2$ α-Chlor-α-phenyl-γ-(o-chlorphenyl)-propan (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 122.

$C_{15}H_{16}O$ Hydrochalkol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 115.

$C_{15}H_{26}Cl_2$ 1-Cadinendihydrochlorid (E. Deussen) **120**, 126.

— 16 III —

$C_{15}H_{11}OCl$ 2-Chlorchalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrener, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 119.

$C_{15}H_{11}NS$ 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin (H. John) **119**, 50.

$C_{15}H_{13}OCl$ 2-Chlorhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 120.

$C_{15}H_{13}O_2N$ 3-(2-Methoxy-5-methyl phenyl)-indoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 367.

$C_{15}H_{13}O_2Br$ 2-Brom-2′-methoxy-5′-methylbenzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 362.

$C_{15}H_{13}O_3N_3$ o-(m)-Nitrobenzal-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 295.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ o-Oxybenzal-phenacyl-hydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 296.

$C_{15}H_{15}O_2N$ 3(2)-Oxy-4,6(3,5)-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 335, 339.

3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 336/37.

$C_{15}H_{21}ON_3$ α-n-Amyl-β-phenyl-acrolein, Semicarbazon (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) **119**, 274.

— 15 IV —

$C_{15}H_{11}O_3NS$ 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure (H. John) **119**, 54.

$C_{15}H_{12}O_3N_3Br$ m-Nitrobenzal-p-brom phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 299.

$C_{15}H_{13}O_2N_2Br$ o-Oxybenzal-p-brom-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 299.

$C_{15}H_{14}ONCl$ 2-Chlorhydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 120.

$C_{15}H_{14}O_2NBr$ 2-Brom-2′-methoxy-5′-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 365.

2-Methoxy-5-methylanilin, o-Brom-benzoylderivat (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 365.

— 15 V —

$C_{13}H_{12}ON_2ClBr$ p-Chlorbenzal-p-brom-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 300.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{12}N_2$ Diphenylbernsteinsäurenitril (G. Heller) **120**, 196.

$C_{16}H_{14}O_3$ 3,4 Methylendioxy-hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 118.

$C_{16}H_{14}O_4$ Oxalsäure-Dikresylester (J. Mikšić u. Z. Pinterović) **119**, 233, 234.

$C_{16}H_{14}N_2$ Acetobenzylcyanid, Anil (G. Heller) **120**, 196.

$C_{16}H_{15}N_3$ 1-p-Xylyl-4-phenyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 186.
1-p-(o)-Tolyl-2-(5)-methyl-5-(2)-phenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) **120**, 61.
Acetobenzoylcyanid, Phenylhydrazon (G. Heller) **120**, 197.

$C_{16}H_{16}O_2$ 3-Methoxy-4,6-dimethyl benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 325.

— 16 III —

$C_{16}H_{12}ON_2$ Umwandlungsprodukt des Phenacylhydrazins in alkoholischer Lösung (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 293.

$C_{16}H_{12}O_4N_8$ 2,4,6,2′,4′,6′-Hexanitro-5,5′-diäthoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 14.

$C_{16}H_{13}O_2N_3$ 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 55.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$ 2-Chlor-4′-methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 123.

$C_{16}H_{13}O_2Br$ 2-Brom-4′-methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 124.

$C_{16}H_{13}NS$ 2-Phenyl-4-chinolyl-methyl-sulfid (H. John) **119**, 51.

$C_{16}H_{15}O_2Cl$ 2-Chlor-4′-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 123.

$C_{16}H_{15}O_2Br$ 2-Brom-4′-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 124.

$C_{16}H_{17}O_2N$ $\alpha(\beta)$-3-Methoxy-4.6-dimethylbenzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 327.
3-Methoxy-4,6-dimethylbenzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**. 329.
N-Benzoyl-3-methoxy-4,6-dimethyl-anilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 330.
Benzoylderivat des 2-Methoxy-3,5-dimethylanilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 331.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ m-Diäthoxyazobenzol (m-Azophenetol) (K. Elbs u. O. H. Schaaf) **120**, 10.

$C_{16}H_{33}ClHg$ n-Cetyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 281.

$C_{16}H_{33}BrHg$ n-Cetyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 281.

$C_{16}H_{33}JHg$ n-Cetyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 281.

$C_{16}H_{34}OHg$ n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) **120**, 287.

— 16 IV —

$C_{16}H_8O_4N_2Cl_2$ Dichlorindigo (G. Heller u. L. Hessel) **120**, 73.

$C_{16}H_{10}ON_2Br_2$ Dibrom-diphenyl-oxodihydropyrazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 297.

$C_{16}H_{16}O_2NCl$ 2-Chlor-4′-methoxy-hydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 123.

$C_{16}H_{16}O_2NBr$ 2-Brom-4′-methoxy-hydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 124.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{16}O_3$ β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (M. Henze) **119**, 170.

$C_{17}H_{18}O_2$ 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 332.

$C_{17}H_{16}O_3$ 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 116.

3,4-Methylendioxy-hydrochalkon nach Einw. von Methylmagnesiumjodid (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 118.

— 17 III —

$C_{17}H_{13}O_3N$ 2-Phenyl-4-acetyloxy-chinolin (H. John) **119**, 43.

$C_{17}H_{13}O_3N$ 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure (F. Bachér) **120**, 335.

$C_{17}H_{13}O_3Cl$ Chlorbenzal-7-methoxy-chromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 127.

$C_{17}H_{13}O_3Br$ o-Brombenzal-7-methoxychromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 128.

$C_{17}H_{15}ON$ 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin (H. John) **119**, 44.

$C_{17}H_{15}O_2N_3$ 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol, Methylester (G. Heller) **120**, 55.

$C_{17}H_{15}NS$ 2-Phenyl-4-chinolyl-äthyl-sulfid (H. John) **119**, 52.

$C_{17}H_{17}O_3N$ N-Benzoyl-3-acetoxy-4,6-dimethyl-anilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 336.

$C_{17}H_{19}O_2N$ α-3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 332.

$C_{17}H_{19}O_3N$ 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 116.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{12}O_3$ Furol-naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 130.

$C_{18}H_{16}O_3$ 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclo-pentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) **119**, 168.

$C_{18}H_{16}N_6$ Bis-(phenyltriazeno-1,3)-benzol (H. Kleinfeller) **119**, 66.

$C_{18}H_{18}O_2$ 2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) **119**, 168.

$C_{18}H_{20}O_4$ 3,4,4′-Trimethoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 119.

$C_{18}H_{24}O_4$ p-Menthol-3, saur. Phthalester (A. Kötz u. G. Busch) **119**, 27.

— 18 III —

$C_{18}H_{13}O_3N$ Desyliden-methylester (F. Bachér) **120**, 333.

$C_{18}H_{15}O_3N$ 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure-methylester (F. Bachér) **120**, 334.

$C_{18}H_{15}O_3N_3$ 2-Phenyl-3-diacetyl-amino-4-chinazolon (G. Heller) **120**, 55.

$C_{18}H_{17}O_3N$ 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure, Oxim (M. Henze) **119**, 168.

$C_{18}H_{19}O_3N_3$ β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, Semicarbazon (M. Henze) **119**, 170.

$C_{18}H_{20}O_2N_7$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid, Diacetonylverb. (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 195.

— 18 IV —

$C_{18}H_{16}NClS$ 2-Phenyl-4-chinolyl-allyl-sulfid, salzs. Salz (H. John) **119**, 53.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{15}N_3$ 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan (M. Henze) **119**, 165.
? Verbindung (M. Henze) **119**, 170.

$C_{19}H_{16}O_2$ Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 125.

$C_{19}H_{18}O_6$ β,δ-Diphenyl-γ-carboxy-adipinsäure (M. Henze) **119**, 166; isomere ~ 167.

— 19 III —

$C_{19}H_{15}O_3N$ Desyliden-cyanessigester (F. Bachér) **120**, 332.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{14}O_2$ Benzalnaphtho-chromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 129.

$C_{20}H_{16}O_4$ Dihydro-piperonal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 126.

$C_{20}H_{16}O_6$ β-Resemin (J. Mikšić) **119**, 222.

$C_{20}H_{16}O_7$ Resperin (J. Mikšić) **119**, 228.

— 20 III —

$C_{20}H_{15}O_2N_3$ β,δ-Diphenyl-α,γ,δ-tricyan-valeriansäure (M. Henze) **119**, 162.

$C_{20}H_{16}O_2N_2$ Diacetdiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) **120**, 195.

$C_{20}H_{17}OCl$ 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 211.

$C_{20}H_{17}O_2Cl$ 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 210.

— 20 IV —

$C_{20}H_{22}NClS$ 2-Phenyl-4-chinolyl-iso-amyl-sulfid, salzs. Salz (H. John) **119**, 52.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{14}O_4$ Piperonal-naphtho-chromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 129.

$C_{21}H_{18}O_3$ Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol, Acetylderivat (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 125.

$C_{21}H_{42}O_4$ α-Monostearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 149.

— 21 III —

$C_{21}H_{14}O_3N_2$ 2-Phenyl-4-(p)-nitrophenoxy-chinolin (H. John) **119**, 46.

$C_{21}H_{15}ON$ 2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin (H. John) **119**, 45.

$C_{21}H_{15}O_2N_3$ 1-(Carboxyphenyl)-2,5-diphenyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 54.

$C_{21}H_{16}ON_2$ 2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin (H. John) **119**, 47.

$C_{21}H_{17}ON_7$ Bis-(phenyltriazeno)-acetylen-Harnstoff (H. Kleinfeller) **119**, 68.

$C_{21}H_{18}O_2Cl_2$ 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 212.

$C_{21}H_{18}O_3Cl_2$ 2,2′-Dimethoxy-5,5′-dichlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 211.

$C_{21}H_{21}O_7N_3$ Cadalinpikrat (E. Deussen) **120**, 125.

— 21 IV —

$C_{21}H_{13}O_2N_3Cl_2$ 1-(Carboxyphenyl)-2,5-di(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 57.

$C_{21}H_{14}O_2N_3Cl$ 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 56.

1-(o-Carboxyphenyl)-2-(p-chlorphenyl)-5-phenyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 57.

$C_{21}H_{15}O_3N_3Cl_2$ (p-Chlorbenzoyl)-amino-benzoesäure-(p-chlorbenzoyl)-hydrazid (G. Heller) **120**, 57.

$C_{21}H_{16}O_3N_3Cl$ Benzoyl-o-aminobenzoesäure-p-(chlorbenzoyl)-hydrazid (G. Heller) **120**, 56.

(p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoesäurebenzoylhydrazid (G. Heller) **120**, 57.

$C_{21}H_{18}N_4ClBr$ p-Chlorbenzal-p bromphenacylhydrazon, Phenylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 300.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{24}O_6$ β, δ-Diphenyl-γ-carboxy-adipinsäure, Methylester (M. Henze) **119**, 166.

— 22 III —

$C_{22}H_{15}O_2N$ 2-Phenyl-benzoyl-oxy-chinolin (H. John) **119**, 44.

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ 4-(2-Phenyl-chinolyl)(o)-(m)-aminobenzoesäure (H. John) **119**, 57, 58.

$C_{22}H_{17}ON$ 2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin (H. John) **119**, 46.

$C_{22}H_{17}O_2N$ 2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxy-chinolin (H. John) **119**, 48.

$C_{22}H_{18}ON_4$ 1-(o-Benzanilido)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller) **120**, 58.

$C_{22}H_{18}O_4N_2$ Phenylpropargylidenmalonsäure, Pyridinsalz (H. Lohaus) **119**, 243.

$C_{22}H_{19}O_3Cl_3$ 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″-trichlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 213.

$C_{22}H_{19}O_4N$ Hydrochalkol, p-Nitrobenzoesäureester (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 114.

$C_{22}H_{19}O_4Cl_3$ 2,2′,2″-Trimethoxy-5,5′,5″ trichlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) **120**, 213.

$C_{22}H_{21}O_2N$ Hydrochalkol, Phenylurethan (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 115.

— 22 IV —

$C_{22}H_{18}O_4NCl$ 2-Chlorhydrochalkol-p-Nitrobenzoesäureester (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 121.

$C_{22}H_{18}N_4ClBr$ 3-Phenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-tetrahydro-1,3,4-triazin (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 301.

$C_{22}H_{20}O_2NCl$ 2-Chlorhydrochalkol, Phenylurethan (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunz u. K. Levin) **119**, 121.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{24}O_3$ 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon, nach Einw. von Phenylmagnesiumbromid (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) **119**, 117.

— 23 III —

$C_{23}H_{20}O_3N_{14}$ Symmetrischer Harnstoff durch Verkochung des 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbonazid-5-isocyanat in Methylalkohol (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 198.

$C_{23}H_{21}O_3N$ Benzoylderivat d. α-3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) **119**, 328.

$C_{23}H_{23}O_2N$ 4-(Benzyliden-2-heptyliden)-2-phenyl-oxazolon-5 (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) **119**, 274.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ 4-(2-Phenyl-chinolyl)-(m)-(p)-aminobenzoesäureäthylester (H. John) **119**, 59, 60.

$C_{24}H_{22}O_5N_2$? (F. Bachér) **120**, 332.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{23}ON$ 2-Phenyl-4-(o)-iso-propyl-(m)-methyl-phenoxy-chinolin (H. John) **119**, 48.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{26}O_6$ Resjankin (J. Mikšić) **119**, 226.

— 26 III —

$C_{26}H_{23}O_2N_7$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid, Dibenzalverb. (A. Bertho u. F. Hölder) **119**, 196.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{30}O_{10}$ Dibenzoyläthan-tetracarbonsäureester (F. Bachér) **120**, 337.

— 28 IV —

$C_{28}H_{22}N_4ClBr$ 2,3-Diphenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-1,3,4-triazin-tetrahydrid (M. Busch u. W. Foerst) **119**, 301.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{20}O_5$ Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrid (G. Heller) **120**, 198.

$C_{30}H_{26}O_{11}$ β-Resemin, Acetylderivat (J. Mikšić) **119**, 222.

— 30 III —

$C_{30}H_{20}O_4N_2$ Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) **120**, 197.

$C_{30}H_{20}N_2S$ (Di-2-phenyl-4-chinolyl)-sulfid (H. John) **119**, 55.

$C_{30}H_{20}N_2S_2$ Di-(2-phenyl-4-chinolyl)-disulfid (H. John) **119**, 50.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{28}O_{13}$ Resperin, Acetylderivat (J. Mikšić) **119**, 228.

C_{34}-Gruppe

$C_{34}H_{34}O_{10}$ Resjankin, Acetylderivat (J. Mikšić) **119**, 226.

C_{37}-Gruppe

$C_{37}H_{70}O_6$ α-Myristo-β-lauro-α′-caprylin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 154.

$C_{37}H_{70}O_6$ α-Lauro-β-caprylo-α′-myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 155.

α-Caprylo-β-myristo-α′-laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 156.

C_{39}-Gruppe

$C_{39}H_{76}O_5$ Distearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 150.

C_{43}-Gruppe

$C_{43}H_{80}O_6$ α-Caprylo-β-myristo-α′-olein (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 157.

α-Caprylo-β-oleo-α′-myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 158.

α-Oleo-β-caprylo-α′-myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 159.

C_{47}-Gruppe

$C_{47}H_{90}O_6$ α-Palmito-β-lauro-α′-palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 151.

α-Palmito-β-palmito-α′-laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 152.

α-Myristo-β-palmito-α′-myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 153.

α-Myristo-β-myristo-α′-palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) **120**, 153.

Denkmethoden der Chemie

Von Dr. phil., Dr. med. h. c. **Georg Bredig**

o. Professor der physikal. Chemie u. Elektrochemie an der Techn. Hochschule in Karlsruhe

54 Seiten. 1923. kl. 8°. Rm. 1.20

Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht: Die Schrift, eine Rektoratsrede, ist nach Form und Inhalt eine herrliche Leistung. Es handelt sich bei den „Denkmethoden" nicht etwa um logische oder methodologische Erörterungen, sondern vielmehr um die Klarlegung der Wege, die das menschliche Denken einschlagen mußte, um dem gewaltigen Problem der Wirksamkeit der chemischen Elemente allmählich beizukommen. O. Ohmann.

Die Entwicklung der chemischen Industrie

Acht Vorträge, gehalten auf dem dritten Hochschulkurs zu Bukarest im Frühjahr 1918

Von Dr. phil. **Richard Lorenz**

o. Professor an der Universität Frankfurt a. M.
Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Metallurgie

VIII, 207 Seiten. 1919. 8°. Kart. Rm. 5.50

(Bildet Naturwissenschaftliche Vorträge, Bd. 1)

Literarisches Zentralblatt für Deutschland: Lorenz hat in acht Vorträgen einen Überblick über die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie gegeben. Wenn ihm nicht so sehr an der Vollständigkeit des Stoffes, der übrigens in reichem Maße ausgeschöpft ist, als an einer „Einführung in den Geist der Industrie" lag, so kann man wohl sagen, daß ihm das letztere durchaus gelungen ist; man wird das Büchelchen nicht ohne Genuß lesen. In einem Anhange gibt der Verf. eine Literaturübersicht, die es dem Leser ermöglicht, sich über diesen oder jenen Punkt noch eingehender zu unterrichten. Spt.

Über Kolloidchemie

Unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Vortrag in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 20. September 1906

Von Dr. **Richard Zsigmondy**

o. Professor an der Universität Göttingen

Mit Anmerkungen versehene 2. Auflage

53 Seiten mit 2 farbigen Tafeln. 1925. 8°. Steif brosch. Rm. 3.60

Physikalische Zeitschrift: Der bekannte Verf. schreibt in der Einleitung zu diesem nach 18 Jahren neuaufgelegten Vortrag, es sei ihm selbst interessant gewesen, die damaligen Ausführungen mit dem gegenwärtigen Stande der Kolloidchemie zu vergleichen. Es handelt sich um eine wirklich anziehende und suggestiv geschriebene Skizze des Hauptinhaltes der Kolloidchemie anorganischer Stoffe. L. Ebert.

Handbuch der kosmetischen Chemie

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben

Von Dr.-Ing. **Hans Truttwin,** Prag

2., umgearbeitete und vermehrte Auflage

V, 769 Seiten mit 35 Abb. im Text. 1924. 8°. Rm. 37.—, geb. Rm. 40.—

Ärztliche Wochenschrift: Selten kann mit größerer Berechtigung von einem Buche gesagt werden, daß es zur richtigen Zeit kommt und eine fühlbare Lücke ausfüllt, wir von diesem. Das Werk ist durch seinen reichen Inhalt, durch Vorschriften und praktische Anweisungen ein unentbehrliches Hilfsmittel für einen jeden, der sich der Erzeugung der Kosmetici widmen will. Die Anordnung des Buches ist sehr zweckmäßig.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG